Absorptionsänderungen an monomolekularen Farbstoffschichten in elektrischen Feldern

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Joachim Wiegand

aus Fulda

Marburg 1968

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Absorptionsänderungen an monomolekularen Farbstoffschichten in elektrischen Feldern

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Joachim Wiegand

aus Fulda

Marburg 1968

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität Marburg/Lahn als
Dissertation angenommen am 19.1.1968
Tag der mündlichen Prüfung am 31.1.1968
Berichterstatter : Prof. Dr. H. Kuhn
Mitberichterstatter : Prof. Dr. F.H. Müller

Diese Arbeit ist meinen
Eltern gewidmet.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
1	Einleitung	5
1.1	Problemstellung	5
1.2	Formeln	7
2	Monomolekulare Mischschichten von Farbstoffen mit Arachinsäure oder Tripalmitin	8
2.1	Schubflächendiagramme	9
2.2	Verschiedene Anordnungsmöglichkeiten der Mischfilme in Aufbauschichten	18
2.3	Assoziationsgleichgewichte von Farbstoffen in Mischfilmen (Isosbestischer Punkt)	25
2.4	Assoziation von Farbstoff I und Farbstoff II zu gemischten Dimeren	33
2.5	Das Verhalten von solvatochromen Farbstoffen in monomolekularen Schichten	38
2.6	Orientierung der Farbstoffe in der monomolekularen Schicht	52
3	Stehende Lichtwellen	57
3.1	Dickenbestimmung einer Cadmiumarachidatschicht	57
3.2	Farbstoffsonde	62

		Seite
4	Beeinflussung der Elektronenspektren von Farbstoffen durch elektrostatische Felder	64
4.1	Lineare Abhängigkeit der Absorptionsänderung von der Feldstärke	67
4.2	Quadratische Abhängigkeit der Absorptionsänderung von der Feldstärke	77
5	Experimenteller Teil	87
6	Literatur	91

1 EINLEITUNG

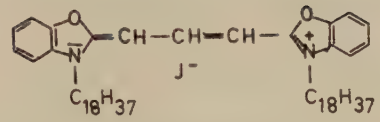
1.1 Problemstellung

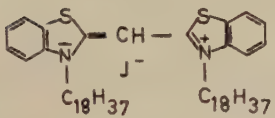
In dieser Arbeit soll der Einfluß der Umgebung auf die Lichtabsorption von Cyanin- und Merocyaninfarbstoffen untersucht werden, die in monomolekularen Schichten vorliegen. Die Eigenschaften der monomolekularen Filme, die diese Farbstoffe im Gemisch mit Cadmiumarachidat enthalten, werden an Hand ihrer Schubflächendiagramme diskutiert. Dann wird gezeigt, wie diese Filme auf Glasplättchen übertragen werden können. Durch Übereinanderlagern solcher monomolekularer Schichten erhält man Systeme, an denen die Wechselwirkungen zwischen gleichen und verschiedenen Chromophoren untersucht werden können. Das Verhalten von Merocyaninen, die im Gegensatz zu Cyaninen ein starkes Dipolmoment besitzen, ist in monomolekularen Schichten deshalb interessant, weil in Lösungen sich die Lage ihrer Absorptionsbanden mit der Polarität des Lösungsmittels ändert. Diese Erscheinung (Solvatochromie) kommt dadurch zustande, daß der Dipol des gelösten Moleküls im Lösungsmittel ein Reaktionsfeld erzeugt, dessen Größe von der Natur des Lösungsmittels abhängt. Dieses Feld bewirkt eine Verschiebung der Absorptionsbande des Farbstoffes. Ein entsprechender

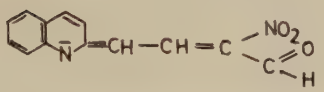
Effekt müsste auch auftreten, wenn der solvatochrome Farbstoff in ein starkes äußeres elektrisches Feld gesetzt wird.

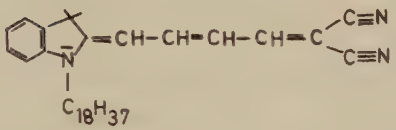
Wie in einer vorhergehenden Arbeit [1] gezeigt wurde, ist es möglich, in Systeme monomolekularer Schichten Felder bis zu 10^7 Volt/cm zu erzeugen. Solvatochrome Farbstoffe werden daher in diese Schichtsysteme eingebaut, und die Änderung ihrer Absorptionsspektren bei Anlegen starker elektrischer Felder wird verfolgt.

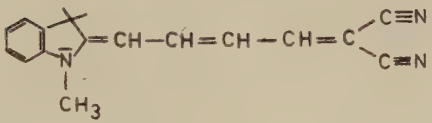
1.2 Formeln

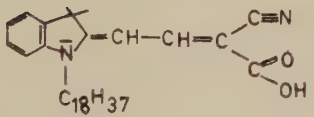
I 

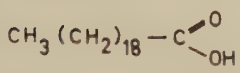
II 

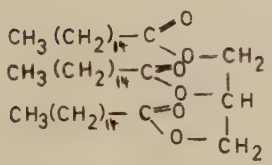
III 

IV 

V 

VI 

VII 

VIII 

2. Monomolekulare Mischschichten von Farbstoffen mit Arachinsäure oder Tripalmitin

LANGMUIR [2] und BLODGETT [3] haben ein Verfahren entwickelt, monomolekulare Filme von Fettsäuren auf einer Wasseroberfläche zu erzeugen und diese Filme auf geeignete Unterlagen zu übertragen. Es ist ihnen gelungen, Filme in beliebiger Anzahl übereinanderzuschichten und Multilayers aufzubauen. Ester von Fettsäuren wie Tripalmitin sind ebenfalls als Schichtbildner geeignet.

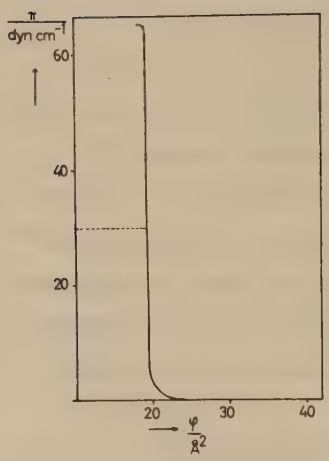
Um zu untersuchen, ob Cyanin- und Merocyaninfarbstoffe, die mit langen Paraffinketten versehen sind, Oberflächenfilme bilden, werden Schubflächendiagramme [4] aufgenommen.

2.1 Schubflächendiagramme

Tropft man eine Lösung von Arachinsäure ($c = 5\ 10^{-3}$ Mol/Liter) in Chloroform auf die Oberfläche einer wässrigen Cadmiumchloridlösung ($c = 2{,}5\ 10^{-4}$ Mol/Liter), so spreitet die Arachinsäure und das Chloroform verdampft. Es entsteht ein Oberflächenfilm von Cadmiumarachidat und Arachinsäure, die sich in einem pH abhängigem Gleichgewicht befinden [x]. Verkleinert man kontinuierlich die Fläche (φ) und mißt den Schub (π), so erhält man das Schubflächendiagramm (Figur 2.1.(1)). In einem Schubbereich von $\pi = 10 - 60$ dyn cm^{-1} ist die Kompressibilität sehr gering. In diesem Bereich ist es günstig, den Film auf Glas zu übertragen. Im folgenden soll mit φ_x der Flächenbedarf bei einem Schub von x dyn cm^{-1} verstanden werden. Im pH Bereich 5 bis 6 ist $\varphi_{30} = 19{,}4\ Å^2 \pm 0{,}5\ Å^2$. An Mischfilmen kann man die gegenseitige Wechselwirkung der Moleküle auf der Oberfläche studieren. Analog dem dreidimensiona-

---

[x] Im folgenden sollen diese Schichten Cadmiumarachidatschichten genannt werden, obwohl sie noch freie Säuren enthalten.



Schubflächendiagramm von Cadmiumarachidat, gespreitet aus Chloroform. Bad : wässrige $CdCl_2$ Lösung pH 5,2 $c = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter Oberflächenschub in Abhängigkeit vom Flächenbedarf φ für ein Cadmiumarachidatmolekül. Flächenbedarf bei 30 dyn cm^{-1} = 19,4 $Å^2$

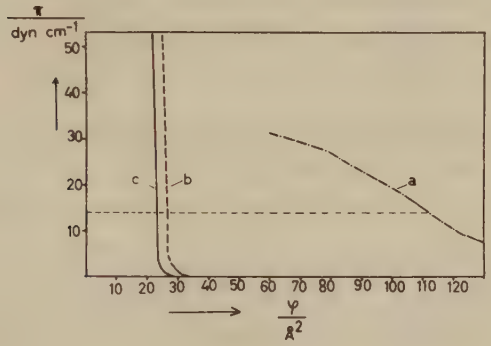
Figur 2.1.(1)

len Fall sind im betrachteten zweidimensionalen Fall von Oberflächenfilmen aus zwei Komponenten homogene Mischfilme und Filme,in denen die beiden Komonenten getrennt sind, zu untersuchen. Homogene Mischfilme liegen dann vor, wenn die im Gemisch auf ein Molekül der Substanz I entfallende Fläche φ nicht additiv gemäss der Mischungsregel

$$\varphi = {}^1\varphi + c\,{}^2\varphi \qquad (1)$$

berechnet werden kann. Darin gibt c das molare Mischungsverhältnis von 2 zu 1 an, ${}^1\varphi$ und ${}^2\varphi$ den molekularen Flächenbedarf der Komponenten. Trifft dagegen die

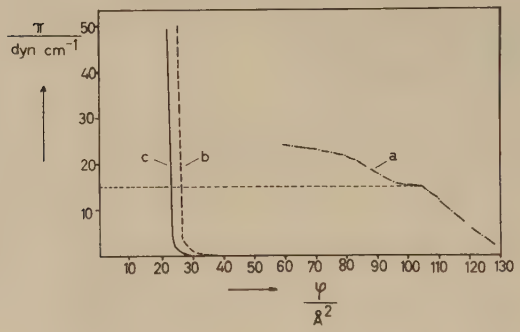
Beziehung (1) zu, so sollte eine Mischung vorliegen. Figur 2.1.(2) zeigt die Schubflächendiagramme von Farbstoff I und Farbstoff I gemischt mit Cadmiumarachidat im molaren Mischungsverhältnis 1 : 6 und 1 : 12



Figur 2.1.(2) : Schubflächendiagramme des Farbstoffes I (a) und der molaren Mischungen des Farbstoffes I mit Cadmiumarachidat in den Verhältnissen 1:6 (b) und 1:12 (c). Sonstige Bedingungen wie in Figur 2.1.(1). Im Fall der Mischfilme ist φ die im Film auf ein Molekül Arachinsäure entfallende Fläche.

In Figur 2.1.(3) ist das gleiche für Farbstoff II dargestellt. In diesem Falle betragen die molaren Mischungsverhältnisse 1 : 4,8 und 1 : 9,7. Mischfilme stellt man her, indem man eine Farbstoff- und eine Arachinsäurelösung in Chloroform im entsprechenden Molverhältnis mischt und auf eine Badoberfläche auf-

tropft. Es spreiten beide Moleküle gleichzeitig und das Lösungsmittel verdunstet.



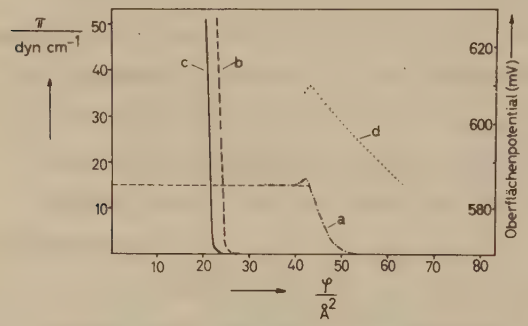
Figur 2.1.(3) Schubflächendiagramme des Farbstoffes II (a) und der molaren Mischungen des Farbstoffes II mit Cadmiumarachidat in den Verhältnissen 1:4,9 (b) und 1:9,7 (c). Im Fall der Mischfilme ist φ die auf ein Molekül Arachinsäure entfallende Fläche.

Figur 2.1.(2) Kurve (a) und Figur 2.1.(3) Kurve (a) liefern uns den Flächenbedarf für Farbstoff I mit 110 $Å^2$ bei einem Schub von π = 15 dyn cm^{-1}, für Farbstoff II 105 $Å^2$ bei π = 15 dyn cm^{-1}. x) Mischt man Farbstoff I mit Cadmiumarachidat im molaren Ver-

x) Es wird als Schub π = 15 dyn cm^{-1} zum Vergleich gewählt, da bei höherem Schub der reine Farbstoff- II- film kollabiert.

hältnis von 1 : 6 und 1 : 12, so erhält man für die entsprechenden Mischungen einen Flächenbedarf pro Farbstoffmolekül von 40 $Å^2$ und 41 $Å^2$. Die Werte erhält man, indem man für π = 15 dyn cm^{-1} φ aus den Kurven (b) und (c) der Figur 2.1.(2), $^1\varphi$ aus Figur 2.1.(1) bestimmt und aus Gleichung (1) $^2\varphi$ berechnet. Für Farbstoff II bestimmt sich der Flächenbedarf in den Mischfilmen der molaren Mischungen von 1 : 4,9 und 1 : 9,7 zu 38 $Å^2$ bzw. 39 $Å^2$ (Figur 2.1.(3) Kurve (b) und (c)). Der Flächenbedarf der Farbstoffmoleküle ist auf die Größe von zwei Stearylketten zusammengeschrumpft. Das Ergebnis zeigt, daß Farbstoff I und Farbstoff II sich in dem Cadmiumarachidatfilm lösen und an der Gesamtfläche nur mit dem Flächenbedarf der zwei Stearylreste beteiligt sind. Die hydrophilen Chromophore liegen unter dem Film der dichtgepackten Stearylketten. [5] Farbstoff III, ein Merocyanin, bildet auf der Badoberfläche einen Film, der bei einem Schub von π = 16 dyn cm^{-1} kollabiert. Figur 2.1.(4) Kurve (a). Mit Cadmiumarachidat bildet er Mischfilme. Der Flächenbedarf eines Farbstoffmoleküls in reinem Film beträgt φ_{15} = 43 $Å^2$. In einem Mischfilm mit Cadmiumarachidat beträgt der mittlere Flächenbedarf des Farbstoffes bei einem molaren Mischungsverhältnis von 1 : 5 $^2\varphi_{15}$ = 25 $Å^2$ und 1 : 10 $^2\varphi_{15}$ = 24 $Å^2$. Kurve (b) und (c) in

(Figur 2.1.(4)). Farbstoff III löst sich ebenfalls in dem Cadmiumarachidatfilm. Das Oberflächenpotential des reinen Farbstoffilmes, mit dem Schwingkondensator bestimmt, [4] beträgt beim Kollapspunkt + 610 mV. Figur 2.1.(4) Kurve (d). Da der Farbstoff keine La-



Figur 2.1.(4) Schubflächendiagramm des Farbstoffes III (a) und der molaren Mischungen des Farbstoffes III mit Cadmiumarachidat in den Verhältnissen 1 : 5 (b) und 1 : 10 (c). Die Kurve (d) zeigt den Verlauf des Oberflächenpotentials in mV. Im Fall der Mischfilme ist φ die auf ein Molekül Arachinsäure entfallende Fläche.

dung trägt, rührt es von dem Dipolmoment des Farbstoffes her. Die senkrecht zur Wasseroberfläche stehende Komponente hat den Wert von ca. 1 Debye und ist so gerichtet, daß der negative Pol dem Wasser, der positive Pol der Luft zugewendet ist. Da das Dipolmoment des Moleküls viel größer als 1 Debye ist, deu-

tet das Ergebnis darauf hin, daß das Farbstoffmolekül schräg in den Film eingebaut ist und der negative Ladungsschwerpunkt, die Nitro- und Aldehydgruppe, dem Wasser, der positive Ladungsschwerpunkt der Luft zugewendet ist. Das Oberflächenpotential von Cadmiumarachidat beträgt bei einem Schub von 30 dyn cm^{-1} im Mittel 287 mV. Mischt man den Farbstoff III mit Cadmiumarachidat, so erhält man für das Oberflächenpotential bei einem Schub von 30 dyn cm^{-1} die in folgender Tabelle zusammengefaßten Werte. (Streuung der Meßwerte $\pm$ 5 %.)

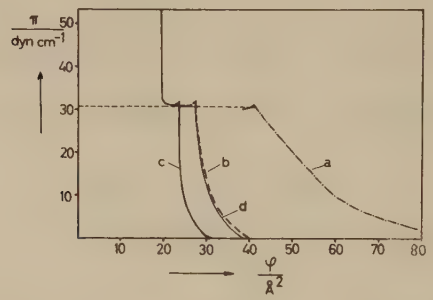
CdC_{20}	F_{III} CdC_{20} 1:10	F_{III} CdC_{20} 1:5
287 mV	300 mV	260 mV

F_{III} CdC_{20} 1:3	F_{III}
206 mV	610 mV +)

+ Dieser Wert gilt für einen Schub von 15 dyn cm^{-1}.

Wäre Farbstoff III in den Mischfilmen wie in dem reinen Farbstoffilm ausgerichtet, so würde man eine Zunahme des Potentials erwarten. Es wird gefunden, daß mit wachsender Farbstoffkonzentration das Oberflächenpotential abnimmt. Das deutet daraufhin, daß Farbstoff III in Mischfilmen im Gegensatz zu reinen Filmen so eingebaut ist, daß der negative Ladungsschwerpunkt des Dipolmomentes, die Nitro- und Aldehydgruppe der Luft, der positive Ladungsschwerpunkt dem Wasser zugewendet ist.

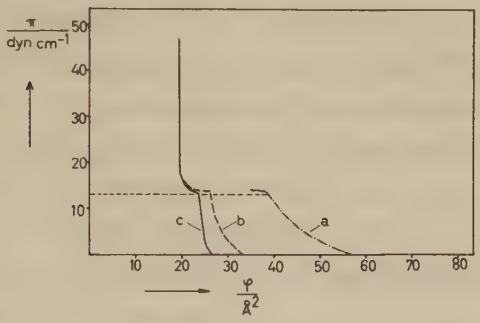
Farbstoff IV und Farbstoff VI dagegen zeigen in einem Mischfilm mit Cadmiumarachidat nur bis zu einer bestimmten oberen Grenze des Schubs einen Flächenbedarf. Bei erhöhtem Schub bleibt nur der Flächenbedarf der Cadmiumarachidatmoleküle übrig.



Figur 2.1.(5) Schubflächendiagramme des Farbstoffes VI (a) und der molaren Mischungen des Farbstoffes VI mit Cadmiumarachidat in den Verhältnissen 1:5 (b) und 1:10 (c). Kurve (d) stellt die nach Gleichung (1) berechnete Kurve für das molare Mischungsverhältnis 1:5 dar. Kollapspunkt liegt bei der reinen Farbstoffschicht und bei der Mischschicht bei 32 dyn cm^{-1}. Es liegt kein homogener Mischfilm vor. Farbstoff- und Arachidatfilm fügen sich mosaikartig aneinander. Im Fall der Mischfilme ist φ die auf ein Molekül Arachinsäure entfallende Fläche.

Der Flächenbedarf der Mischschicht setzt sich additiv aus dem Flächenbedarf der beiden Komponenten zu-

sammen. Figur 2.1.(5), 2.1.(6). Berechnet man aus dem Schubflächendiagramm der Arachinsäure und dem des Farbstoffes IV nach Gleichung (1) durch Superposition das Schubflächendiagramm für den Mischfilm im molaren Verhältnis 1 : 5, so erhält man eine Kurve, die mit der gemessenen praktisch übereinstimmt.



Figur 2.1.(6) Schubflächendiagramme des Farbstoffes IV (a) und der molaren Mischungen des Farbstoffes IV mit Cadmiumarachidat in den Verhältnissen 1:5 (b) und 1:10 (c). Kollapspunkt liegt bei der reinen Farbstoffschicht und bei der Mischschicht bei 13 dyn cm^{-1}. Im Falle des Mischfilmes ist φ die auf ein Molekül Arachinsäure entfallende Fläche. Man kommt zu analogen Ergebnissen wie in Figur 2.1.(5).

Berechnet man nach Beziehung (1) den Flächenbedarf von Farbstoff VI in den molaren Mischungsverhältnissen 1 : 5 und 1 : 10, so erhält man für 1 : 5 $^{2}\varphi_{30}$ = 41 $Å^2$ und für 1 : 10 $^{2}\varphi_{30}$ = 42 $Å^2$. Der Flächenbedarf des reinen Filmes liegt bei φ_{30} = 41 $Å^2$. Für Farbstoff IV er-

geben sich folgende Werte :

φ_{13} = 38,5 Å^2 reiner Film

$^2\varphi_{13}$ = 34 Å^2 Mischungsverhältnis 1 : 5

$^2\varphi_{13}$ = 40 Å^2 Mischungsverhältnis 1 : 10

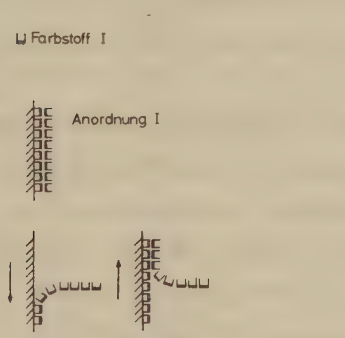
Farbstoff V, der keine Stearylkette besitzt, bildet auf der Wasseroberfläche keinen Film. In einem Mischfilm zeigt er keinen Flächenbedarf. Der Farbstoff ist wie von H. SCHREIBER [6] näher gezeigt wurde, an den polaren Gruppen des Cadmiumarachidatfilmes adsorbiert.

Zusammenfaßend läßt sich aus der Analyse der Schubflächendiagramme sagen, daß die Farbstoffe I, II und III Mischfilme bilden, in denen die Farbstoffmoleküle in molekulare Wechselwirkung mit Cadmiumarachidat treten. Man kann diese Mischfilme als zweidimensionale Lösungen von Farbstoffen in Cadmiumarachidat betrachten. Die Farbstoffe IV und VI treten nicht in Wechselwirkung mit den Cadmiumarachidatmolekülen. Der Mischfilm besteht aus zwei Phasen. Farbstoff V bildet keinen Oberflächenfilm. Dieses verschiedenartige Verhalten der einzelnen Farbstoffe wird später noch Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

2.2 Verschiedene Anordnungsmöglichkeiten der Mischfilme in Aufbauschichten

Mischfilme der Farbstoffe mit Cadmiumarachidat in beliebigen molaren Mischungsverhältnissen können auf verschiedene Weise auf geeignete Träger aufgezogen werden. In dieser Arbeit werden Plättchen aus Objektträgerglas verwandt. (12 x 38 x 2 mm)

Im folgenden werden fünf verschiedene Anordnungsmöglichkeiten von Farbstoffmolekülen in Schichtsystemen betrachtet. Wie in Figur 2.2.(1) schematisch gezeigt wird, erhält man Systeme nach Anordnung I, indem man den hydrophobierten Objektträger [+)] in Wasser, das mit einem Oberflächenfilm bedeckt ist, ein- und wieder austaucht.



Figur 2.2. (1)

[+)] Siehe experimenteller Teil.

Dabei kann man von der Vorstellung ausgehen, daß der Farbstoff I wie die Fettsäuren aus einem hydrophilen Teil (Chromophor) besteht, der ins Wasser taucht, und einem hydrophoben Teil (Paraffinketten), der aus der Wasseroberfläche herausragt. Für diese Anordnung wird die Abkürzung eingeführt. $\downarrow\uparrow$ F_x CdC_{20} 1:n. Die Pfeile zeigen an, ob beim Ein- oder Austauchen die Schicht aufgezogen wurde.

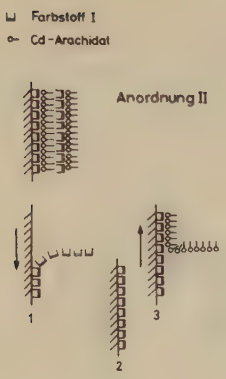
F_x = Farbstoff x (x = I bis VI)

CdC_{20} = Cadmiumarachidat. Statt CdC_{20} wird in dieser Arbeit nur noch Tripalmitin (TrP) als Mischungskomponente verwandt.

1 : n = molares Mischungsverhältnis.

Eine m - malige Wiederholung des Vorganges wird durch das Symbol ($\downarrow\uparrow$ F_x CdC_{20} 1:n)$_m$ dargestellt. Einfachheitshalber werden bei Farbstoffmischschichten in den Figuren 2.2. (1-4) nur die Farbstoffmoleküle dargestellt.

Bei Anordnung II taucht man ebenfalls den hydrophobierten Objektträger in Wasser mit einem Oberflächenmischfilm von Farbstoff und Cadmiumarachidat ein, Figur 2.2.(2) (Schritt 1) dann entfernt man den Oberflächenfilm vom Wasser, (Schritt 2), ersetzt ihn durch eine Cadmiumarachidatschicht und taucht aus (Schritt 3).

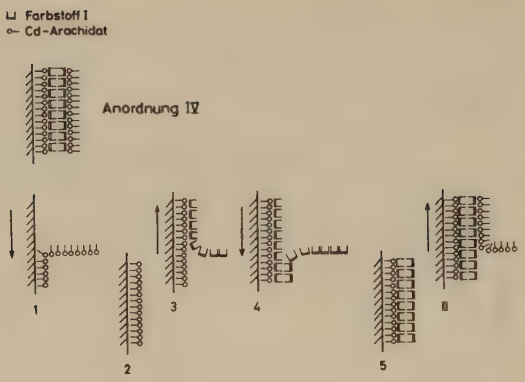


$(\downarrow\uparrow F_I\ CdC_{20}\ 1{:}n\ \uparrow CdC_{20})_2$

Figur 2.2.(2)

In entsprechender Weise wird eine zweite Farbstoff-arachidatmischschicht aufgezogen. Das kann m mal wiederholt werden. Die symbolische Darstellung lautet dann $(\downarrow F_x\ CdC_{20}\ 1{:}n \uparrow CdC_{20})_m$. Diese Aufbauordnung kann dahingehend abgeändert werden, daß man zunächst die Cadmiumarachidatschicht aufzieht und dann erst den Farbstoff. $(\downarrow CdC_{20} \uparrow F_x\ CdC_{20}\ 1{:}n)_m$ Man erhält Anordnung III.

Bei Anordnung IV zieht man zunächst durch Eintauchen des hydrophobierten Objektträgers in Wasser, das einen Cadmiumarachidatfilm trägt, eine erste Schicht auf. (Figur 2.2.(3) Schritt 1). Der Cadmiumarachidatfilm wird durch einen Mischfilm ersetzt, (Schritt 2) beim Austauchen zieht dieser auf (Schritt 3), in den

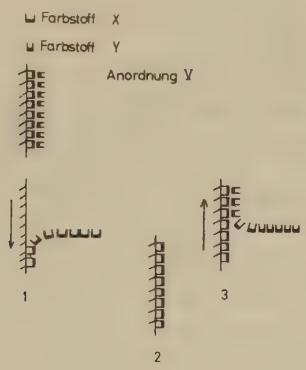


Figur 2.2. (3) $\downarrow CdC_{20}\uparrow\downarrow F_x\ CdC_{20}$ 1:n $\uparrow CdC_{20}$

gleichen Film taucht man wieder ein und erhält so die zweite Mischschicht. (Schritt 4). Der Film wird durch einen Cadmiumarachidatfilm ersetzt (Schritt 5) und als Deckschicht zieht man einen Cadmiumarachidatfilm auf. (Schritt 6). Bei m maliger Wiederholung lautet die symbolische Darstellung : $(\downarrow CdC_{20}\uparrow\downarrow F_x\ CdC_{20}$ 1:n $\uparrow CdC_{20})_m$

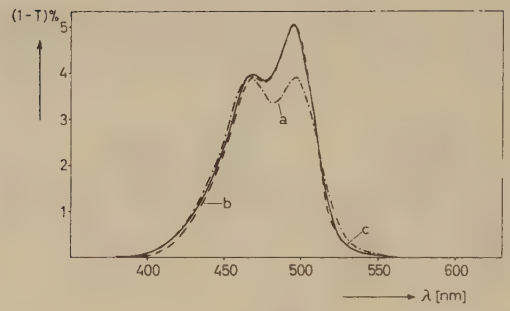
Anordnung V unterscheidet sich darin von Anordnung I, daß beim Austauchen ein anderer Farbstoff aufgezogen wird. Man erhält Anordnung V, indem man den hydrophobierten Objektträger in Wasser, das mit einem Oberflächenfilm aus Farbstoff x und Cadmiumarachidat bedeckt ist, eintaucht, Figur 2.2.(4) (Schritt 1), den Film

durch einen Film, der aus Farbstoff y und Cadmiumarachidat besteht, ersetzt (Schritt 2) und wieder austaucht. (Schritt 3) $(\downarrow F_x\ CdC_{20}\ 1{:}n \uparrow F_y\ CdC_{20}\ 1{:}n)_m$.



Figur 2.2.(4) $\downarrow F_x\ CdC_{20}\ 1{:}n \uparrow F_y\ CdC_{20}\ 1{:}n$

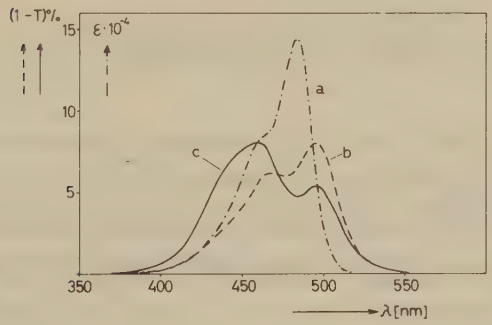
Ein Beweis für die Lage der Chromophore von Farbstoff x erbringen die Absorptionsspektren der Schichten, die nach Anordnung I, II und IV aufgezogen werden. Nach I können die Farbstoffchromophore der beiden Mischschichten in Wechselwirkung treten, was sich in einer Veränderung der Elektronenspektren bemerkbar machen sollte. Farbstoffmischschichten in Anordnung IV zeigen diese Wechselwirkung nicht und die Spektren sollten daher mit denen von Anordnung II identisch sein. Dies konnte für Farbstoff I Tripalmitinmischschichten im molaren Verhältnis 1 : 5 gezeigt werden. Figur 2.2.(5).



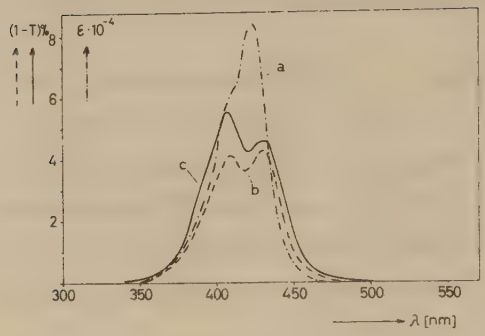
Figur 2.2.(5) Absorptionsspektrum von Farbstoff I im molaren Mischungsverhältnis von 1:5 mit Tripalmitin in Anordnung I (↓↑ F_I : TrP 1:5)$_1$ Kurve (a), in Anordnung II (↓ F_I : TrP 1:5 ↑ TrP)$_2$ Kurve (b), in Anordnung IV (↓ TrP ↑↓ F_I TrP 1:5 ↑ TrP)$_1$ Kurve (c). T Transmission. Kurve (b) und (c) sind fast identisch. Die Schichten sind auf beiden Seiten des Gläschens aufgezogen.

2.3 Assoziationsgleichgewichte von Farbstoffen in Mischschichten. (Isosbestischer Punkt)

Die Banden der Absorptionsspektren von Farbstoff I oder II in molaren Mischungen mit Cadmiumarachidat oder Tripalmitin in Anordnung II auf Gläschen gebracht, sind bei hoher Farbstoffkonzentration gegenüber den Lösungsspektren verändert. Figur 2.3.(1) Dies ist auf Assoziatbildung zurückzuführen, wie im folgenden näher gezeigt wird.



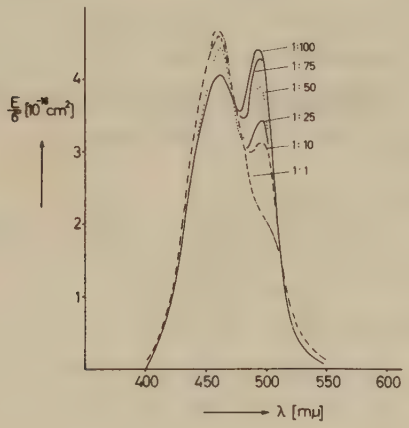
Figur 2.3.(1) Absorptionsspektren von Farbstoff I : Kurve (a). Lösungsspektrum in Methanol, ε molarer dekadischer Extinktionskoeffizient. Kurve (b) Absorptionsspektrum von Farbstoff I Mischschichten mit Tripalmitin in folgendem Aufbau (↓ F_I TrP 1:5 ↑ TrP)$_3$ auf beiden Seiten eines Gläschens. Kurve (c). Absorptionsspektrum von Farbstoff I Mischschichten mit Cadmiumarachidat in folgendem Aufbau (↓ F_I CdC_{20} 1:15 ↑ CdC_{20})$_3$ auf beiden Seiten eines Gläschens. T Transmission



Figur 2.3.(2) Die entsprechenden Absorptionsspektren wie in Figur 2.3.(1) für Farbstoff II.

Figur 2.3.(1) und Figur 2.3.(2) zeigen die Absorptionsspektren von Farbstoff I und Farbstoff II in Lösung, (Kurve (a)) auf der Schicht im molaren Mischungsverhältnis von 1 : 5 mit Tripalmitin (Kurve (b)) und 1 : 15 mit Arachinsäure (Kurve (c)). Da der Flächenbedarf von Tripalmitin 59 Å [4] beträgt, das ist das Dreifache des von Cadmiumarachidat, wird dieses Verhältnis gewählt, um vergleichbare Mischungen zu erhalten. Verringert man die Farbstoffkonzentration in der Schicht, so geht das Spektrum von Farbstoff I und II zunehmend in ein Spektrum über, das mit dem Lösungsspektrum praktisch übereinstimmt. Trägt man das Verhältnis von Extinktion (E) zu der Anzahl der Farb-

stoffmoleküle pro cm^2 (σ) für verschiedene Mischungsverhältnisse auf, so schneiden sich die Kurven in einem isosbestischen Punkt.



Figur 2.3.(3) Farbstoff I Mischschichten mit Cadmiumarachidat verschiedener molarer Mischungsverhältnisse in Anordnung II. E/σ ist (E Extinktion, σ Anzahl der Farbstoffmoleküle pro cm^2.) in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ dargestellt.

Figur 2.3.(3) zeigt dies im Falle des Farbstoffes I. Der isosbestische Punkt liegt bei 470 nm. Dies zeigt, daß ausser den Monomeren, Aggregate von bestimmtem Assoziationsgrad vorhanden sein müssen. In dem isosbestischen Punkt schneiden sich die Absorptionskurven der beiden reinen Molekülformen. Diese haben hier gleiche Extinktionskoeffizienten, so daß die Gesamt-

extinktion an dieser Stelle vom Mischungsverhältnis und damit von der Lage des Gleichgewichtes unabhängig sein muß. Durch nähere Untersuchung des Spektrums in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis kann man prüfen, ob es sich um ein Assoziationsgleichgewicht einer monomeren und einer dimeren Form handelt, das bei zunehmender Konzentration nach der Seite der dimeren Form verschoben wird.

Für $M_z \rightleftharpoons zM$ gilt :

$$K_z = \frac{\sigma_z}{\sigma_1^z} \qquad (1)$$

Ferner wird festgesetzt :

$$E = \varepsilon \sigma \qquad (2)$$

$$\sigma = z\sigma_z + \sigma_1$$

M = Monomerer Farbstoff

z = Assoziationsgrad

K_z = Gleichgewichtskonstante

$\varepsilon_1 = \frac{E_1}{\sigma_1}$ und $\varepsilon_z = \frac{E_z}{\sigma_z}$

und E_1 bzw. E_z ist die Extinktion, die vorhanden wäre, wenn der Farbstoff vollständig in monomerer bzw. assoziierter Form vorliegen würde.

Es gilt : $$E = \varepsilon_1 \sigma_1 + \varepsilon_2 \sigma_2$$

$$E = \varepsilon_1 \sigma_1 + \frac{\varepsilon_2 \sigma}{2} - \frac{\varepsilon_2 \sigma_2}{2} \qquad (4)$$

$$\sigma_1 = \frac{(\varepsilon - \frac{\varepsilon_2}{2})\sigma}{\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_2}{2}} \qquad (5)$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{2}\left(\sigma - \frac{(\varepsilon - \frac{1}{2}\varepsilon_2)\sigma}{\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_2}{2}}\right)$$

$$K_2 = \frac{\frac{1}{2}\left(\sigma - \left(\frac{(\varepsilon - \frac{1}{2}\varepsilon_2)\sigma}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2/2}\right)\right)}{\left(\frac{\varepsilon - \frac{\varepsilon_2}{2}\sigma}{\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_2}{2}}\right)^2} \qquad (6)$$

Durch Logarithmieren von (6) folgt nach einigem Umformen : $$\log (\varepsilon - \tfrac{1}{2}\varepsilon_2)\sigma = c + \tfrac{1}{2}\log(\varepsilon_1 - \varepsilon)\sigma$$

$$c = \frac{2-1}{2} \log (\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_2}{2}) - \frac{1}{2}\log(2k_2)$$

Die Spektren werden so ausgewertet, daß man bei einer festgelegten Wellenlänge aus der Absorptionskurve des reinen Monomeren den Wert ε_1 [+)] und aus

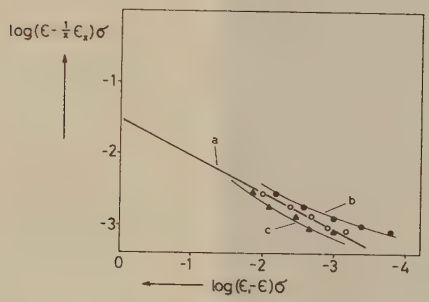
[+)] ε_1 kann nicht direkt der Figur 2.3.(3) entnommen werden, da es nicht möglich ist, Mischschichten in solcher Verdünnung auszuwerten, in denen der Farbstoff I vollständig als Monomeres vorliegt; denn um eine meßbare Absorption zu erhalten, muß man mindestens 20 Farbstoffmischschichten aufziehen. Bestimmt man daraus ε Werte, so schwanken diese bis zu 50%. Deshalb wird orientierend ein Wert für ε_1 angenommen und solange variiert bis sich die Punkte optimal einer Geraden nähern.

der des reinen Assoziates den Wert $\frac{1}{z}\ \varepsilon_z$ entnimmt. Als günstig erweist sich die Wellenlänge 492 nm. Wird dann log ($\varepsilon - \frac{1}{z}\ \varepsilon_z$) für die festgelegte Wellenlänge gegen log ($\varepsilon_1 - \varepsilon$) σ aufgetragen, so müssen die Punkte auf einer Geraden mit der Steigung $\frac{1}{z}$ liegen. Bei einem Monomeren- Dimeren Gleichgewicht ist die Steigung $\frac{1}{2}$. Man erhält die in der folgenden Tabelle zusammengefaßten Werte.

ε (cm^2)	3,1	10^{-16}	3,4	10^{-16}	3,85	10^{-16}
σ (cm^{-2})	3,4	10^{13}	1,57	10^{13}	8,5	10^{12}
ε (cm^2)	4,2	10^{-16}	4,4	10^{-16}		
σ (cm^{-2})	6,18	10^{12}	3,6	10^{12}		

Für ε_1 wird der Wert 6 10^{-16} cm^{-2} angenommen, $\frac{1}{z}\ \varepsilon_z$ wird dem Spektrum der Mischschicht im Molverhältnis 1 : 1 der Figur 2.3.(3) entnommen. Figur 2.3.(4) zeigt, daß die Punkte auf einer Geraden mit der Steigung $\frac{1}{2}$ liegen Kurve (a). Das bedeutet, daß der Farbstoff I sich in der Mischschicht zu Dimeren zusammenlagern kann. Da die Farbstoffmoleküle in der Mischschicht voraussichtlich fest eingebaut sind, muß man ein eingefrorenes Gleichgewicht annehmen. Als Wert für K erhält man 10^{-11} cm^2 . Nimmt man für $\varepsilon_1 = 5\ 10^{-16}$ an, so erhält man die Kurve (b) in Figur 2.3.(4). Bei einem Werte von $\varepsilon_1 = 7\ 10^{-16}$, Kurve (c). Beide Werte für ε_1 erfüllen die Gleichung nicht, da die Punkte nicht auf einer Geraden

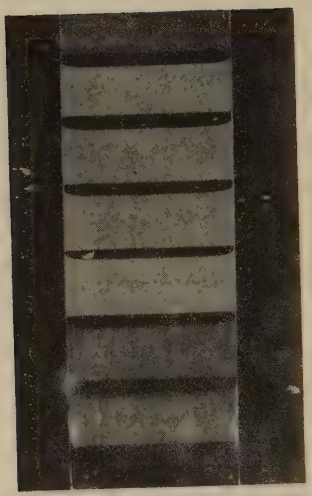
liegen. Ähnliche Verhältnisse liegen bei Farbstoff II



Figur 2.3.(4) Es ist log ($\varepsilon_1 - \varepsilon$) σ gegen log ($\varepsilon - \frac{1}{z}\varepsilon_1$) aufgetragen. Für Kurve (a) ist $\varepsilon_1 = 6\ 10^{-16}$ cm^{-2}, für Kurve (b) ist $\varepsilon_1 = 5\ 10^{-16}$ cm^{-2} und für Kurve (c) ist $\varepsilon_1 = 7\ 10^{-16}$ cm^{-2}.

vor, wie F. TILLMANN [5] zeigen konnte.

Farbstoff I und Farbstoff II fluoreszieren auf der Schicht. Bei Farbstoff I fluoreszieren die Assoziate orange, während die Monomeren grün fluoreszieren. Die Verschiebung des Gleichgewichtes kann man an der Fluoreszenzfarbe verfolgen, wenn man Farbstoff I Mischschichten in verschiedenen molaren Mischungsverhältnissen mit Cadmiumarachidat auf einen Objektträger nach Anordnung I aufzieht und ihn mit dem Licht der Wellenlänge 435 nm bestrahlt.



1 : 5

1 : 10

1 : 50

1 : 75

1 : 100

1 : 500

1 : 1000

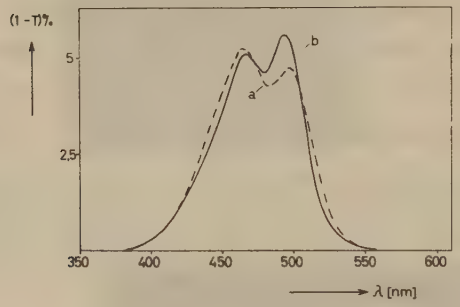
Figur 2.3.(5) Fluoreszenzfarbe von Farbstoff I Mischschichten mit Cadmiumarachidat bei verschiedenen Mischungsverhältnissen nach Anordnung I. Das beschichtete Glas wurde mit Licht der Wellenlänge 435 nm bestrahlt. Verwandt wurde eine HBO 200 Lampe, ein GG 7 und Pal 435 nm Filter.

2.4 Assoziation von Farbstoff I und Farbstoff II zu gemischten Dimeren.

Nach Figur 2.2.(5) tritt die Bande bei 465 nm, die nach Abschnitt 2.3. der dimeren Form zuzuschreiben ist, bei Aufbau I stärker in Erscheinung, als bei Aufbau II. Wie erwartet, findet also bei Aufbau I eine Veränderung des Spektrums durch Wechselwirkung der Chromophore der beiden aufeinandergelagerten Mischschichten im Sinne einer Dimerenbildung statt, nach Aufbau II sind die Chromophore durch eine Tripalmitin- bzw Cadmiumarachidatschicht getrennt. Dies

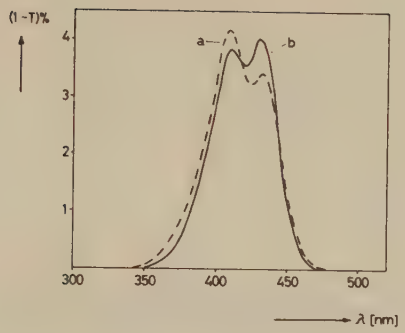
Figur 2.4.(1) Fluoreszenzfarbe von Farbstoff I mischschichten mit Cadmiumarachidat im molaren Verhältnis von 1:100. Rechts Aufbau in Anordnung I, links Aufbau in Anordnung II.

kann man bei Farbstoff I gut an der Fluoreszenzfarbe erkennen. Eine Farbstoff I Mischschicht in Anordnung I fluoresziert orange, während sie in Anordnung II grün fluoresziert. In Figur 2.4.(2) und Figur 2.4.(3) sind die Verhältnisse für Farbstoff I und Farbstoff II für die Anordnungen I, II und III dargestellt.



Figur 2.4.(2) Absorptionsspektren von Farbstoff I Mischschichten mit Tripalmitin im Molverhältnis 1:5, Kurve (a) in Anordnung I
Aufbau (↓↑ F_I TrP 1:5), Kurve (b) Additionsspektren der Anordnungen II und III
Aufbau (↓ F_I:TrP 1:5 ↑ TrP) und (↓ TrP ↑ F_I:TrP 1:5)

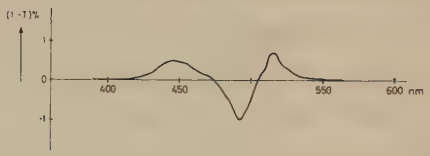
Die Kurve (a) in Figur 2.4.(2) stellt das Absorptionsspektrum des Farbstoffaufbaues (↓ F_I TrP 1:5 ↑ TrP), Kurve (b) die Addition zweier Spektren von den Schichten des Aufbaues (↓ F_I TrP 1:10↑TrP) und (↓TrP↑F_I TrP 1:5) dar. Die Differenz der Ordinatenwerte von Kurve (b)



Figur 2.4.(3) Absorptionsspektren von Farbstoff II Mischschichten analog Figur 2.4.(2).

und Kurve (a) ist für Farbstoff I in Figur 2.4.(4) dargestellt. Man erkennt, daß beim Übergang von einem System des Aufbaues I zu einem des Aufbaues II die Absorption der Monomeren (496 nm) abnimmt, während die Absorption der Dimeren entsprechend zunimmt. Für Farbstoff II erhält man ein analoges Differenzspektrum.

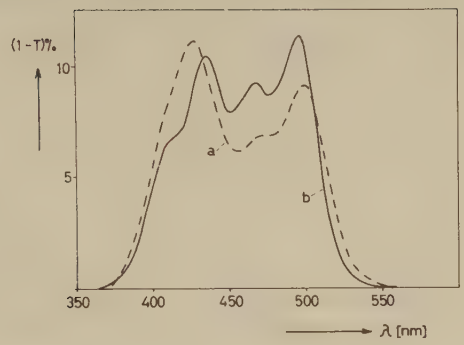
Um Wechselwirkungen zwischen zwei verschiedenen Farbstoffen zu studieren, muß man Systeme nach Anordnung V aufbauen. Es wird folgender Aufbau von Schichten gewählt, und die Absorption gemessen :



Figur 2.4.(4) Differenzspektrum. Es wurde Kurve (b) von Kurve (a) der Figur 2.4.(2) subtrahiert.

1. (↓ F_I TrP (1:5) ↑ F_{II} TrP 1:5)$_4$ Anordnung V
2. (↓ F_I TrP (1:5) ↑ TrP)$_4$ Anordnung II
3. (↓ TrP ↑ F_{II} TrP)$_4$ Anordnung III

Das Absorptionsspektrum der Farbstoffe von Aufbau 1 ist in Figur 2.4.(5) Kurve (a) dargestellt. Wir wollen dies im folgenden als Kombinationsspektrum bezeichnen. Die Ordinatenwerte der Absorptionskurven von den Farbstoffmischschichten nach 2 und 3 werden addiert und in Figur 2.4.(5) Kurve (b) dargestellt. Man erhält das Additionsspektrum und stellt fest, daß die beiden Spektren sich unterscheiden. Das Additionsspektrum zeigt vier Banden : Bei 496 nm liegt das Monomerenmaximum und bei 465 nm das Dimerenmaximum von Farbstoff I, 435 nm und 410 nm sind die Monomeren- und Dimerenmaxima von Farbstoff II. Figur 2.4.(5) zeigt, daß sich im Kombinationsspektrum zwei neue Banden ausgebildet haben :



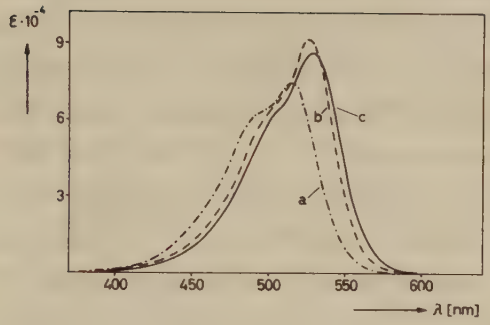
Figur 2.4.(5) Absorptionskurven von dem Kombinationsspektrum Kurve (a) und dem Additionsspektrum Kurve (b). Schichtaufbau für das Kombinationsspektrum : (↓ F_I:TrP (1:5) ↑ F_{II}:TrP (1:5))
Schichtaufbau für das Additionsspektrum : (↓ F_I:TrP (1:5) ↑ TrP)$_4$ und (↓ TrP ↑ F_{II}:TrP (1:5))$_4$

Die eine Bande liegt bei 425 nm, die andere bei 500 nm, diese Banden sind den gemischten Dimeren zu zuschreiben. Die gemischten Dimeren haben sich auf Kosten der Monomeren und der reinen Dimeren gebildet. [7)]
Aus Figur 2.4.(5) ist zu erkennen, daß im Kombinationsspektrum die langwellige Bande sich gegenüber der des Additionsspektrums ins Langwellige, die kurzwellige Bande dagegen sich ins Kurzwellige verschiebt. Ferner erfährt die kurzwellige Bande eine Intensi-

tätszunahme, die langwellige Bande eine Intensitätsabnahme. Dieses Verhalten ist auf Grund des Modelles zweier gekoppelter Oszillatoren zu erwarten. [8]

2.5. Das Verhalten von solvatochromen Farbstoffen in monomolekularen Schichten.

Die Farbstoffe IV und V sind positiv solvatochrom. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels verschieben sich die Absorptionsmaxima ins Langwellige. Farbstoff IV und V unterscheiden sich nur durch einen Stearylrest. In Figur 2.5.(1) sind die Spektren des Farbstoffes IV gelöst in Benzol, Chloroform und Methanol dargestellt. Die entsprechenden Spektren des Farbstoffes V stimmen mit diesen überein.

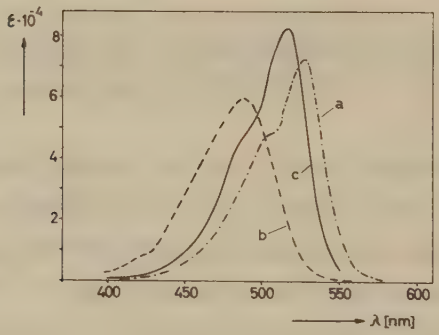


Figur 2.5.(1) Lösungsspektren von Farbstoff IV. Kurve (a) Farbstoff IV gelöst in Benzol, Kurve (b) in Methanol. Kurve (c) in Chloroform. ε molarer dekadischer Extinktionskoeffizient.

In der benzolischen Lösung liegt das Absorptionsmaximum bei 515 nm, und eine ausgeprägte Schulter bei 490 nm. Der molare dekadische Extinktionskoeffizient beträgt 7,4 10^4 l/Mol cm. Die Lösung in Chloroform besitzt ein Maximum bei 525 nm mit einem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten von 8,16 10^4 l/Mol cm. Die vorgelagerte Schulter bei 500 nm ist nicht stark ausgeprägt.

In Methanol haben wir ebenfalls eine wenig ausgeprägte Schulter bei 505 nm, das Absorptionsmaximum liegt bei 528 nm mit dem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten von 8,7 10^4 l/Mol cm.

Farbstoff III ist negativ solvatochrom. Zwischen methanolischer und benzolischer Lösung verschiebt sich das Absorptionsmaximum um 39 nm ins Langwellige. Figur 2.5.(2). In Methanol liegt das Absorptionsmaximum bei 488 nm mit einem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\varepsilon = 6 \cdot 10^4$ l/Mol cm, in Chloroform bei 514 nm mit $\varepsilon = 8{,}4 \cdot 10^4$ l/Mol cm und in Benzol bei 527 nm mit $\varepsilon = 7{,}25 \cdot 10^4$ l/Mol cm. In Chloroform deutet sich bei 488 nm eine schwache Schulter an, die in benzolischer Lösung bei 505 nm stark ausgeprägt ist. In Verdünnungsreihen von Farb-



Figur 2.5.(2) Lösungsspektren von Farbstoff III. Kurve (a) Farbstoff III gelöst in Benzol, Kurve (b) in Methanol, Kurve (c) in Chloroform.

stoff III in Chloroform und Farbstoff IV in Benzol verändern sich die Absorptionsspektren nicht. In der folgenden Tabelle sind die entsprechenden Werte zusammengefaßt. Die Extinktionen erfüllen das Lambert - Beersche Gesetz. $\frac{E}{c\,d} = \varepsilon =$ konstant.

Farbstoff IV

c Mol/l	λ_{Max} nm	d cm	E	ε l/Mol cm
2,45 10^{-5}	515	0,5	0,916	7,5 10^4
2,45 10^{-6}	515	5	0,92	7,5 10^4
2,45 10^{-7}	516	5	0,092	7,5 10^4
2,45 10^{-8}	515	10	0,02	8 10^4

Farbstoff III

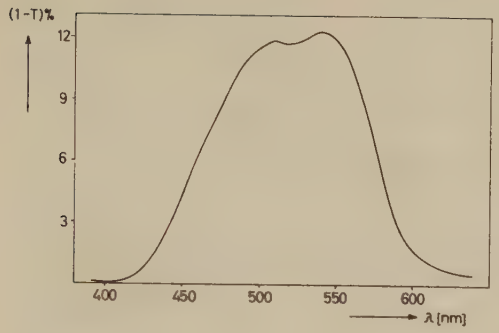
c Mol/l	λ_{Max} nm	d cm	E	ε l/Mol cm
2,65 10^{-5}	517	0,5	1,05	7,94 10^4
2,65 10^{-6}	517	5	1,05	7,94 10^4
2,65 10^{-7}	516	5	0,107	8 10^4
2,65 10^{-8}	516	10	0,024	10^5

Aus diesen Ergebnissen kann man folgern, daß die Farbstoffe in Lösung als Monomere vorliegen.

Das Verschieben der Absorptionsbande mit der Änderung der Polarität des Lösungsmittels [9] kann darauf zurückgeführt werden, daß das Dipolmoment eines Farbstoffes im angeregten Zustand sich gegenüber dem Dipolmoment im Grundzustand ändert. Danach müssen Farbstoffe, deren Dipolmoment im angeregten

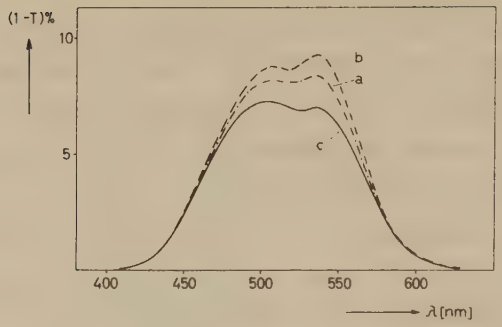
zustand größer wird und gleichgerichtet ist wie im Grundzustand in polarem Lösungsmittel langwelliger als in unpolarem Lösungsmittel absorbieren. Farbstoffe, deren Dipolmoment im angeregten Zustand kleiner wird, verschieben ihre Absorptionsbande mit wachsender Polarität des Löungsmittels ins Kurzwellige. Das beruht darauf, das das Lösungsmittel im Feld eines Dipols polarisiert wird. Dadurch entsteht am Ort des Dipols ein zusätzliches Feld, das Reaktionsfeld. Dieses elektrische Feld erniedrigt die Energie des Grundzustandes und verändert die Energie jedes Elektronenzustandes umso stärker, je größer das Dipolmoment in diesem Zustand ist. Die Energie wird erhöht bzw. erniedrigt, wenn das Dipolmoment antiparallel bzw. parallel zum Feld steht.

Wie zu erwarten, verhalten sich Farbstoff IV und V auf der Schicht verschieden. Schon das Schubflächendiagramm (Abschnitt 2.1), zeigt klar einen Unterschied. Mit dem langen Stearylrest ist der Farbstoff IV oberflächenaktiv. Da er mit dem Cadmiumarachidatfilm nicht in molekulare Wechselwirkung tritt, zeigt er auch in einer Verdünnungsreihe keine Spektrenveränderung. In Figur 2.5.(3,4 und 5) sind die Spektren mit den molaren Mischungsverhältnissen von Farbstoff zu Cadmiumarachidat von 1 : 3, 1 : 5 und 1 : 10 zusammengestellt. Für das molare Mischungs-

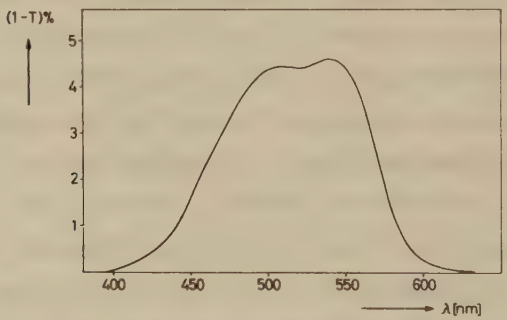


Figur 2.5.(3) Absorptionsspektrum von Farbstoff IV Mischschichten mit Cadmiumarachidat in dem molaren Mischungsverhältnis 1:3 in Anordnung I. Auf der Rückseite ist der Farbstoff entfernt.
(↓ F_{IV} CdC_{20} 1:3 ↑ CdC_{20})$_5$.

verhältnis 1 : 5 ist das Absorptionsspektrum auch mit senkrecht und waagrecht polarisiertem Licht gemessen worden. Die Probe steht unter dem Winkel von 45° im Strahlengang. Wie in Abschnitt 2.6 näher erläutert, kann man aus diesen Messungen auf die Richtung des Übergangsmomentes des Chromophors in Bezug auf die Schichtebene schließen. Weitere Verdünnungen bringen keine Änderung der Absorption. Die Schichten werden bei einem Schub von 10 dyn cm^{-1} in Anordnung II aufgezogen. Die Spektren besitzen bei 540 nm ihr Hauptmaximum, bei 480 nm eine zu einer Bande ausgewachsene Schulter. Man erhält kein verändertes Spek-



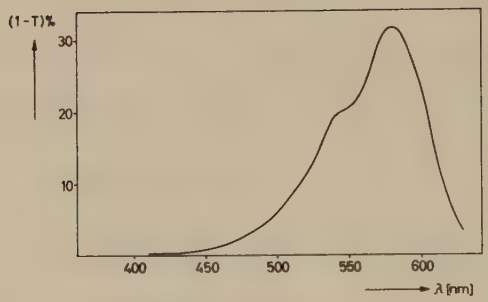
Figur 2.5.(4) Absorptionsspektren der Farbstoff IV Mischschichten des Aufbaues (↓ F_{IV} CdC_{20} 1:5 ↑ CdC_{20})$_5$ sind in Kurve (a) mit unpolarisiertem Licht in Kurve (b) und (c) mit polarisiertem Licht gemessen worden. Bei Kurve (b) und (c) steht die Probe unter einem Winkel von 45° im Strahlengang. Der elektrische Vektor des Lichtes schwingt bei Kurve (b) senkrecht zur Einfallsebene, bei Kurve (c) in der Einfallsebene.



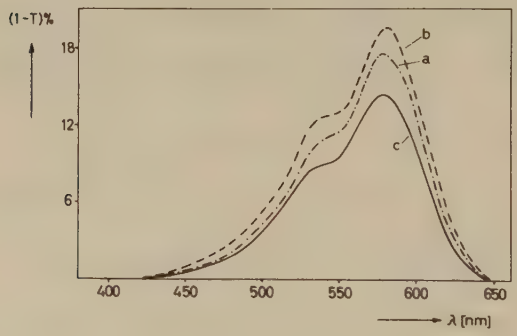
Figur 2.5.(5) Absorptionsspektrum der Farbstoff IV Mischschichten mit CdC_{20} in dem molaren Mischungsverhältnis 1:10.

trum, wenn man den Schub, bei dem man den Film aufzieht, bis auf 30 dyn cm^{-1} erhöht. Die nach Anordnung I bis IV aufgezogenen Schichten zeigen keine Unterschiede im Absorptionsspektrum. Veränderung der Absorptionsspektren durch Wechselwirkungen von Farbstoff IV mit Farbstoff I bzw. II in der Schichtanordnung V konnten ebenfalls nicht festgestellt werden. Der Farbstoff scheint als in einem in sich abgeschlossenen Verband vorzuliegen. Gegenüber dem Lösungsspektrum in Benzol ist die langwelligste Absorptionsbande um 25 nm nach Rot verschoben.

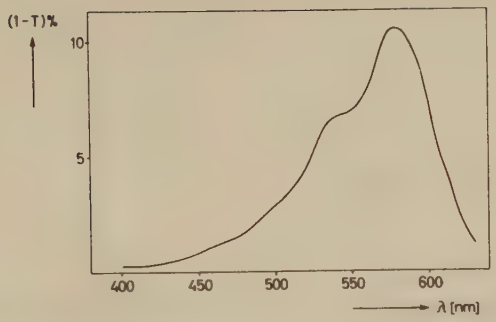
Farbstoff V zeigt ein Absorptionsmaximum auf der Schicht bei 585 nm, eine Verschiebung der Bande ins Langwellige um 70 nm gegenüber der Lösungsbande in Benzol. Die Absorptionsspektren der molaren Mischungsverhältnisse von 1 : 3, 1 : 5 und 1 : 10 sind in Figur 2.5.(6), (7) und (8) zusammengestellt. Für das Mischungsverhältnis 1 : 5 ist die Absorption mit polarisiertem Licht gemessen worden. Bis zu einem Mischungsverhältnis von 1 : 300 ist keine Veränderung der Absorptionsbande festgestellt worden. Bei größerer Verdünnung werden die Banden breiter und verschieben sich ins Kurzwellige.



Figur 2.5.(6) Absorptionsspektrum von Farbstoff V Mischschichten des Aufbaues (↓ F_V CdC_{20} 1:3 ↑ CdC_{20})$_5$



Figur 2.5.(7) Absorptionsspektren von Farbstoff V Mischschichten des Aufbaues (↓ F_V CdC_{20} 1:5 ↑ CdC_{20})$_5$ Kurve (a) mit unpolarisiertem Licht, Kurve (b) und (c) mit polarisiertem Licht gemessen, analog Figur 2.5.(4).



Figur 2.5.(8) Absorptionsspektren von Farbstoff V Mischschichten des Aufbaues (↓ F_V CdC_{20} 1:10 ↑ CdC_{20})$_5$

Bei dem molaren Mischungsverhältnis von 1 : 1000 liegt die Hauptabsorptionsbande bei 475 nm und eine Nebenbande bei 450 nm. Das Dipolmoment im Grundzustand dieses Moleküls errechnet sich zu 11,2 Debye und die Anregungsenergie ΔE für den energieärmsten Übergang zu

$$\frac{\Delta E}{e\ V} = 2{,}61 - 0{,}43\ \frac{\mathfrak{f}}{10^8\ V/cm} - 0{,}49\ \frac{\mathfrak{f}^2}{10^{16}\ V^2/cm^2} \qquad (1)$$ 10)

Wir nehmen in einem vereinfachten Modell an, daß das Assoziat aus zwei Molekülen bestehen soll, die in einem Abstand von 4 Å voneinander sind. Die Dipole sollen antiparallel zueinander stehen und senkrecht zu ihrer Verbindungslinie gerichtet sein. Für

das elektrische Feld des einen Dipols am Ort des anderen erhält man

$$\mathfrak{E} = \frac{\mu}{r^3} \quad [11] \qquad (2)$$

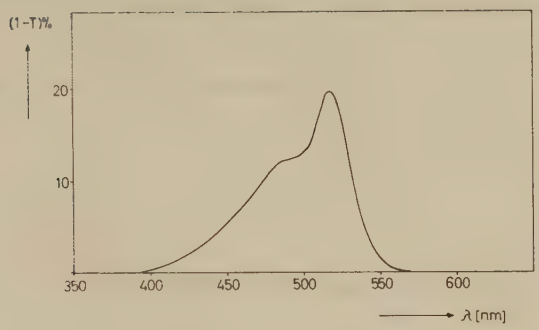
$\mathfrak{E}$ = elektrische Feldstärke

μ = Dipolmoment

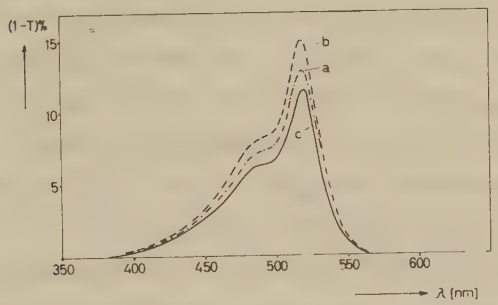
r = Abstand zwischen zwei Dipolen

Mit μ = 11,2 Debye und r = 4 Å wird $\mathfrak{E} = 5{,}2 \cdot 10^7$ Volt/cm. und somit $\frac{\Delta E}{e\ V} = 2{,}2$. Das entspricht einer durch das Feld bewirkten langwelligen Verschiebung der Absorptionsbande von ca. 80 nm. Nehmen wir an, daß die bei kleiner Farbstoffkonzentration in der Schicht auftretende Bande bei 475 nm dem Farbstoffmonomeren, die bei großer Farbstoffkonzentration in der Schicht vorhandene Bande bei 580 nm dem Assoziat zuzuschreiben ist, dann ergibt sich in Übereinstimmung mit der Modellvorstellung eine durch Assoziation bewirkte bathochrome Verschiebung von 105 nm.

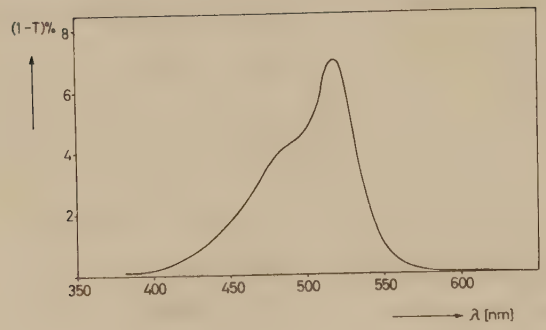
Farbstoff III mit Cadmiumarachidat in den molaren Mischungsverhältnissen von 1 : 3, 1 : 5 und 1 : 10 wird auf hydrophobiertes Glas in Anordnung II aufgezogen und die Absorption gemessen. In den Figuren 2.5.(9,10 und 11) sind die Spektren dargestellt.



Figur 2.5.(9) Absorptionsspektrum der Farbstoff III Mischschichten mit Cadmiumarachidat des Aufbaues (↓ F_{III} CdC_{20} 1:3 ↑ CdC_{20})$_5$



Figur 2.5.(10) Absorptionsspektren von Farbstoff III Mischschichten mit Cadmiumarachidat des Aufbaues (↓ F_{III} CdC_{20} 1:5 ↑ CdC_{20})$_5$ sind mit unpolarisiertem Licht Kurve (a) und mit polarisiertem Licht analog Figur 2.5.(4) gemessen worden. Kurve (b) und (c).



Figur 2.5.(11) Absorptionsspektrum von Farbstoff III Mischschichten des Aufbaues (↓ F_{III} CdC_{20} 1:10 ↑ CdC_{20})$_5$

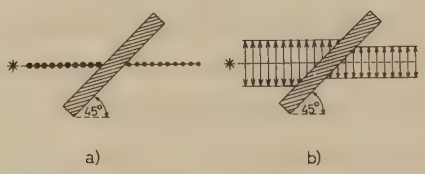
Das Absorptionsmaximum liegt bei 517 nm, vorgelagert ist bei 490 nm eine Schulter. Das Spektrum gleicht dem Lösungsspektrum in Chloroform. Während man in Chloroform mit wachsender Verdünnung keine Bandenänderung nachweisen konnte, bildet sich auf der Schicht bei einem molaren Mischungsverhältnis von 1 : 100 die Schulter zu einer Bande aus. Mischt man Farbstoff III mit Tripalmitin, im molaren Mischungsverhältnis von 1 : 5, so erhält man ein Schichtspektrum, welches nach kürzeren Wellenlängen verschoben ist und in seinem Verlauf dem Lösungsspektrum in Benzol gleicht.

Man könnte diese Bandenverschiebung durch Konformationsänderung des Farbstoffmoleküls erklären.

Farbstoff VI zeigt in der Schicht ein analoges Verhalten wie Farbstoff IV.

2.6 Orientierung der Farbstoffe in einer monomolekularen Schicht.

Einen Hinweis über die Orientierung der Übergangsmomente der untersuchten Farbstoffe erbringen Absorptionsmessungen mit linear polarisiertem Licht. Durchstrahlt man die Gläschen bei senkrechtem Lichteinfall mit linear polarisiertem Licht, so findet man praktisch keine Änderung in der Absorption, wenn man die Polarisationsrichtung des Meßlichtes ändert. Die Übergangsmomente der Absorptionsbanden sind in der Schichtebene statistisch orientiert. Wird die mit Farbstoffschichten bedeckte Glasplatte dagegen unter einem Winkel von 45° zur Strahlungsrichtung des Meßlichtes gestellt, so ist die gemessene Absorption davon abhängig, ob der elektrische Vektor des Lichtes in der Einfallsebene oder senkrecht dazu schwingt.



Figur 2.6.(1) Messung der Transmission bei schrägem Einfall mit polarisiertem Licht.
a) Elektrischer Vektor senkrecht zur Einfallsebene
b) in der Einfallsebene polarisiert.

Wir betrachten vier Möglichkeiten, wie ein Farbstoffmolekül auf einer Glasplatte orientiert sein könnte. Die Übergangsmomente sind,

1) räumlich statistisch
2) statistisch in der Plattenebene
3) senkrecht zur Plattenebene und
4) zur Hälfte statistisch in der Plattenebene, zur Hälfte senkrecht zur Plattenebene verteilt.

Die Absorption senkrecht zur Einfallsebene soll mit $A^{\cdot\cdot\cdot}$, die Absorption in der Einfallsebene mit A''' bezeichnet werden.

Dann gilt für das Verhältnis der Absorptionen [1] :

Fall 1 $\quad \frac{A^{\cdot\cdot\cdot}}{A'''} = 1$

Fall 2 $\quad \frac{A^{\cdot\cdot\cdot}}{A'''} = 1{,}27$

Fall 3 $\quad \frac{A^{\cdot\cdot\cdot}}{A'''} = 0$

Fall 4 $\quad \frac{A^{\cdot\cdot\cdot}}{A'''} = 0{,}82$

Bei diesen Werten ist berücksichtigt, daß bei einem Einfallswinkel von 45° der Lichtstrahl in der Schicht (Brechungsindex n = 1,52) nach dem Snellius Brechungsgesetz mit der Normalen zur Schichtebene den Winkel $28{,}1^{\circ}$ bildet. Da sich eine Farbstoffschicht wie eine reflektierende Schicht verhält, bilden sich

stehende Wellen aus und verfälschen die Absorption. Den Effekt korrigiert man dadurch, [+)] daß man in die betrachteten Beziehungen nicht die gemessenen Werte der Absorptionen einsetzt, sondern $\bar{A}$ - Werte, die nach der Beziehung

$$\frac{A_{Min} + A_{Max}}{2} = \bar{A}$$

bestimmt werden. Die darin auftretenden Größen A_{Min} und A_{Max} bestimmt man, indem man über die Farbstoffmischschicht Cadmiumarachidatschichten bringt und nach je zwei Schichten die Absorption in den zwei Polarisationsrichtungen mißt. Sie ändert sich periodisch mit der Dicke der Arachidatdeckschicht zwischen den Extremwerten A_{Min} und A_{Max}. Für die sechs Farbstoffe wird das Verhältnis $\frac{A'''}{A'''}$ für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums bestimmt. Es wird jeweils eine Farbstoffmischschicht im molaren Verhältnis 1 : 5 in Anordnung II auf hydrophobiertem Glas aufgezogen und vermessen. Die gefundenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

[+)] Ableitung und Begründung dieser Beziehung in der Habilitationsschrift von Dr. Drexhage.

Farbstoff	I	II	III	IV	V
Max nm	408	455	517	540	580
A'''_{Min} %	412	4,6	2,49	1,0	3,2
A'''_{Max} %	6,0	7,2	4,82	2,2	7,6
$\overline{A}$ ''' %	5,1	5,9	3,65	1,6	5,45
A'''_{Min} %	3,87	4,16	395	1,42	4,65
A'''_{Max} %	4,23	5,28	411	1,48	5,75
$\overline{A}$ ''' %	4,05	4,72	408	1,45	5,2
$\frac{A'''}{A'''}$	1,26	1,25	0,89	1,10	1,05

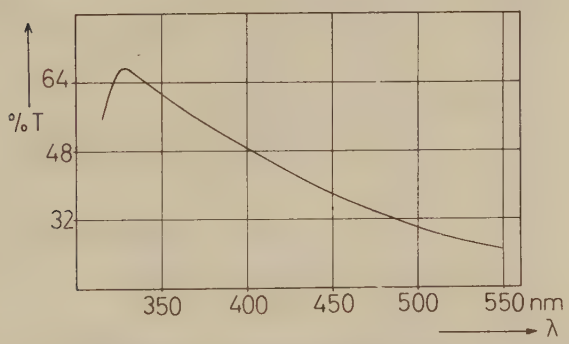
Die Ergebnisse dieser Tabelle zeigen, daß Fall 2 vorliegt, die Ubergangsmomente von Farbstoff I und II also in der Plattenebene liegen. Für den Farbstoff III kann Fall 4 verwirklicht sein. Es ist auch nicht auszuschließen, daß der Fall gegeben ist, in dem alle Ubergangsmomente unter einem bestimmten

Winkel α zur Glasoberfläche stehen, wobei die Projektionen auf die Schichtebene statistisch orientiert sind. Aus dem gefundenen Verhältnis $\frac{A'''}{A'''} = 0{,}89$ ergibt sich der Wert $\alpha = 39^{\circ}$. Für Farbstoff IV und V liegt nach der Tabelle näherungsweise Fall 1 vor (räumlich statistische Orientierung). Auch hier ist der Fall nicht auszuschließen, daß alle Moleküle unter einem Winkel α zur Normalen auf die Schichtebene orientiert sind, wobei sich für Farbstoff IV bzw. V aus der Tabelle der Wert $\alpha = 33^{\circ}$ bzw. 34° ergibt.

3. Stehende Lichtwellen

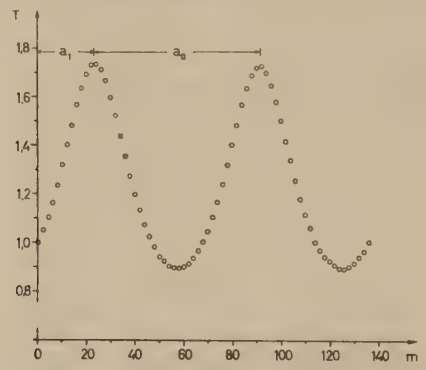
3.1 Dickenbestimmung einer Cadmiumarachidat- und Tripalmitinschicht.

Objektträger werden, wie im experimentellen Teil beschrieben, gereinigt und im Hochvakuum bei 2 10^{-5} Torr mit Silber bedampft. Der Metallspiegel soll eine Transmission von 30% bei der Wellenlänge 546 nm besitzen. Die Transmission eines lichtdurchlässigen Silberfilmes ist von der Wellenlänge abhängig, wie in Figur 3.1.(1) dargestellt.



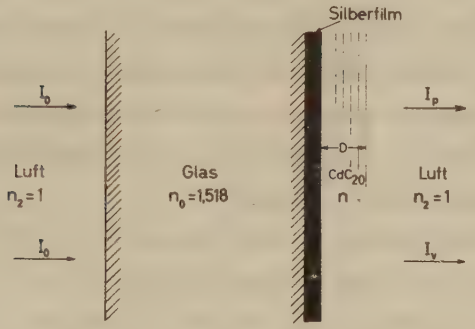
Figur 3.1.(1) Transmission einer lichtdurchlässigen Silberschicht als Funktion der Wellenlänge.

Bei den folgenden Messungen dient als Vergleich ein mit Silber bedampftes Gläschen gleicher Transmission. Zieht man auf das Probeglas zwei Cadmiumarachidatschichten, so wird die Transmission größer. Schichtet man weitere Cadmiumarachidatschichten darauf und mißt nach jedem Tauchvorgang die Transmission, so stellt man fest, daß sie sich periodisch mit der Anzahl der aufgezogenen Cadmiumarachidatschichten ändert. Trägt man die Transmission in Abhängigkeit von der Zahl der auf die Silberschicht gebrachten Cadmiumarachidatschichten auf, so erhält man eine Kurve, wie sie in Figur 3.1.(2) dargestellt ist.



Figur 3.1.(2) Transmissionskurve eines Silberfilmes bei der Wellenlänge 546 nm als Funktion der darübergeschichteten Cadmiumarachidatschichten. (a) a_1 Abstand vom Spiegel zum ersten Maximum. a_o Abstand zweier Maxima.

Die Meßanordnung stellt ein Interferenzfilter dar. Die beiden reflektierenden Grenzflächen sind Silber und Luft. Zwischen diesen beiden Flächen bildet sich eine stehende Welle aus. Figur 3.1.(3).



Figur 3.1.(3) Meßanordnung zur Bestimmung der optischen Dicke von " Multilayers. "
I_o Lichtintensität vor dem Probeglas
I_p " nach "
I_v " nach dem Vergleichsglas
n Brechungsindex von Cadmiumarachidat
D Gesamtdicke der Schichten.

Für die Transmission T gilt : [12]

$$T = \frac{J_r}{J_v} = \frac{d_{20}^2}{T_v (1 - r_{02}^2 R)} \cdot \frac{d_{01}^2 \, d_{02}^2}{1 + r_{10}^2 - 2 r_{10} r_{12} \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} n D - \delta_{10}\right)} \quad (1)$$

$$T_v = \frac{J_v}{J_o} \quad (2) \qquad D = a\,m \quad (3)$$

d Durchlässigkeitsfaktor, r Reflexionsfaktor.
Die Transmission ist eine periodische Funktion, der Verlauf wird durch das Argument des Cosinus bestimmt. Bei konstanter Wellenlänge und senkrechter Durchstrahlung ändert sich der Cosinus nur mit der optischen Dicke nD. Diese ist abhängig von der Anzahl der Schichten Cadmiumarachidat (a), von der Dicke einer einzelnen Schicht (m) und von dem Brechungsindex.
Es gelten für die Extremstellungen der Transmissionskurven folgende Beziehungen.
Das erste Maximum erhält man, wenn das Argument des Cosinus = 0 ist, dann ist der Cosinus = 1.

$$\frac{4\pi}{\lambda} \; n \, a_1 \, m - \delta_{12} = 0 \quad ; \quad \delta_{12} = \frac{4\pi}{\lambda} \; n \, a_1 \, m$$

δ_{10} ist die Phasenbeschleunigung.
Für das zweite Maximum gilt :

$$\frac{4\pi}{\lambda} \; n \, (a_0 + a_1) - \delta_{12} = 2\pi$$

Der Abstand zweier Maxima beträgt :

$$m = \frac{\lambda}{2 a_0 n}$$

a_0 und a_1 ist aus der Kurve der Figur 3.1.(2) abzulesen.

a_0 = 23,4 Schichten

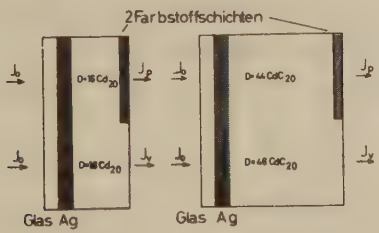
a_1 = 67,8 Schichten

Die Dicke einer Cadmiumarachidatschicht bei einem Brechungsindex von n = 1,526 beträgt m = 26,4 Å und die Phasenbeschleunigung δ_{10} = 2,17. Für Tripalmitin erhält man als Dicke 20,8 Å, wenn man den gleichen Brechungsindex wie bei der Arachinsäure zugrunde legt. Die Dicke von Farbstoffmischschichten sind ebenfalls bestimmbar, wenn man die Messungen bei einer Wellenlänge außerhalb der Absorptionsbande durchführt. Für Farbstoff II kann man die Wellenlänge 546 nm beibehalten. Bei Farbstoff II-Cadmiumarachidatmischschichten im Molverhältnis 1 : 10 wird der gleiche Wert wie bei reinem Cadmiumarachidatschichten gefunden. Das gleiche gilt für Farbstoff - Tripalmitinschichten. Bei der Berechnung wird für die Tripalmitinschichten der gleiche Brechungsindex wie für Cadmiumarachidatschichten angenommen.

3.2 Farbstoffsonde

Eine stehende Lichtwelle vor einem Spiegel, auf den ein Lichtstrahl senkrecht fällt, wurde von WIENER [13] mit einer photographischen Platte nachgewiesen. Er konnte auf einer photographischen Platte helle und dunkle Streifen erzeugen, wenn er sie unter einem kleinen Winkel vor einen Metallspiegel hielt und diesen senkrecht mit monochromatischen Licht bestrahlte. Baut man in eine stehende Welle eine Sonde, z.B. eine monomolekulare Farbstoffschicht, so sollte sie je nach Abstand von dem Spiegel mehr oder weniger absorbieren. Es werden Gläschen mit Silber bedampft, so daß sie eine Transmission von 10% bei der Wellenlänge 450 nm besitzen. Die Absorption zweier Farbstoff I Mischschichten mit Cadmiumarachidat im molaren Mischungsverhältnis 1 : 5 nach Anordnung I aufgezogen, beträgt bei der wellenlänge 450 nm 5,1%, wenn von der Rückseite der Farbstoff entfernt ist. Beschichtet man ein Gläschen mit einer Silberschicht mit zwei Farbstoffmischschichten, entfernt den Farbstoff auf der Rückseite und mißt die Absorption gegenüber einer gleichdicken Silberschicht mit zwei Cadmiumarachidatschichten als Vergleich, so beträgt sie 3,9%. ein idealer Spiegel besitzt an der Grenzfläche Metall Luft einen Phasen-

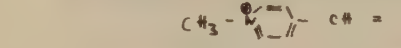
sprung von π und die stehende Welle hat an dieser Stelle einen Knoten. Die Farbstoffsonde dürfte nicht absorbieren. Da ein realer Spiegel einen Phasensprung von $\delta \neq \pi$ besitzt, erklärt sich die gefundene Absorption. Bringt man sukzessiv zwischen den Metallspiegel und den zwei Farbstoffschichten jeweils zwei Cadmiumarachidatschichten, beschichtet den Vergleichsspiegel mit gleich vielen Cadmiumarachidatschichten, und mißt die Absorption, so erhöht sie sich bis zu einem Maximum von 23,4%, wenn 16 Cadmiumarachidatschichten zwischen Spiegel und Farbstoff sind. Liegen zwischen dem Metallfilm und dem Farbstoff 44 Cadmiumarachidatschichten, so ist die Absorption des Farbstoffes verschwunden.



Figur 3.2.(1) Meßanordnung, um den Einfluß eines Spiegels auf die Absorption einer Farbstoffschicht zu bestimmen. I_0 Lichtintensität vor dem Probeglas I_p Lichtintensität nach dem Probeglas I_v Lichtintensität nach dem Vergleichsglas D Gesamtdicke der Schichten.

4 Beeinflussung der Elektronenspektren von Farbstoffen durch elektrostatische Felder.

Die ersten Untersuchungen mit hohen Feldstärken Farbstoffmoleküle zu beeinflussen, gingen auf WERNER KUHN [14] zurück. Er erreichte in Lösung eine teilweise Orientierung der Dipole. Auf Absorptionsänderung von Farbstoffen im elektrischen Feld wurde von JOHN R. PLATT [15] hingewiesen. Er nannte diesen Effekt analog der Solvatochromie, Elektrochromie. In einem Feld von 10^7 Volt/cm sollte z.B. Farbstoff



gelöst in einem unpolaren Lösungsmittel eine gleiche Wellenlängenverschiebung zeigen, wie in einem polaren Lösungsmittel. Die Absorptionsmaxima liegen in Wasser bei 445 nm und in Pyridin bei 600 nm.

Theoretische Arbeiten über Deutungen der Solvatochromie wurden von E. LIPPERT [16], W. LIPTAY [17] MC. RAY [18] H. KUHN und A. SCHWEIG [19] publiziert. In diesen Arbeiten wird versucht, die Feldstärke des Mediums, in denen der Farbstoff gelöst ist, zu bestimmen. H. LABHART [20] verwandte eine Lösung von Bixindimethylester und Crocetinmethylester und legte ein homogenes Feld von 10^5 Volt/cm an. POWERS et. al. [21] untersuchten den Starkeffekt an Elektronenspektren des

Phenolblau und Methylrot in Polystyrolfolien mit Feldstärken bis zu etwa 10^6 Volt/cm. Man erhält hohe homogene Feldstärken, wenn man entweder hohe Spannungen an einen Kondensator mit endlicher Dicke anlegt, oder wenn man mit dem Plattenabstand in molekulare Dickenbereiche geht. Dazu benötigt man nur eine kleine Spannung. In dieser Arbeit wird der zweite Weg beschritten, da die Durchschlagsfeldstärke umgekehrt proportional der Dicke des Dielektrikums ist, wie schon WAGNER [22] 1938 berichtete. Erste Versuche in dieser Richtung wurden von K.H. BECK [1] unternommen.

μ_g sei das Dipolmoment eines betrachteten Moleküls im Grundzustand und α_g die Polarisierbarkeit. Wirkt auf dieses Molekül ein homogenes elektrisches Feld in der Richtung von μ_g, so ist die Energie E_g des Grundzustandes durch Gleichung (1) gegeben.

$$E_g = E_{og} - \mu_g \mathfrak{E} - \frac{1}{2} \alpha_g \mathfrak{E}^2 \qquad (1)$$

E_{og} ist die Energie des Grundzustandes ohne Feld und $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke des homogenen Feldes. Für den ersten Anregungszustand (Dipolmoment und Polarisierbarkeit u_a und α_a) gilt analog

$$E_a = E_{oa} - \mu_a \mathfrak{E} - \frac{1}{2} \alpha_a \mathfrak{E}^2 \qquad (2)$$

Es ist angenommen, daß μ_g und μ_a dieselbe Richtung haben.

Mit Gleichung 1 und 2 ergibt sich :

$$\Delta E = E_a - E_g = (E_{oa} - E_{og}) - (\mu_a - \mu_g)\mathfrak{E} - \frac{1}{2}(\alpha_a - \alpha_g)\mathfrak{E}^2 \qquad (3)$$

Ist das dritte Glied auf der rechten Seite von Gleichung (3) neben dem zweiten zu vernachlässigen, so ist nach der Beziehung die Änderung $\Delta\nu$ der Frequenz des Absorptionsmaximums bei Anlegen des Feldes proportional $\mathfrak{E}$. Eine Umpolung der Spannung am Kondensator sollte eine Richtungsänderung der Elektrochromie zur Folge haben. Überwiegt der dritte Term, so sollte sich $\Delta\nu$ mit dem Quadrate der Feldstärke ändern und von der Polung der Spannung unabhängig sein. Im vorangehenden wurde angenommen, daß $\mathfrak{E}$ die Richtung von μ_g hat. Bildet $\mathfrak{E}$ mit μ_g den Winkel α, so ist in Gleichung (3) $\mathfrak{E}\cos\alpha$ anstelle von $\mathfrak{E}$ zu setzen, falls gleichzeitig angenommen wird, daß die Polarisierbarkeit senkrecht zur Richtung von μ_g zu vernachlässigen sei.

4.1 Lineare Abhängigkeit der Absorptionsänderung von der Feldstärke.

Eine lineare Abhängigkeit der Absorptionsänderung mit dem Feld zeigt der Farbstoff III, wie im folgenden gezeigt wird. In Abschnitt 3.2 wurde der Einfluß eines Metallspiegels auf ein Farbstoffmolekül untersucht, das in verschiedenen Abständen von dem Spiegel entfernt ist. Bringt man vor eine Aluminiumschicht mit einer Transmission T = 20% bei der Wellenlänge λ = 500 nm fünf Farbstoffmischschichten in Anordnung II, mißt gegen ein Vergleichsglas mit der gleichen Aluminiumschicht und elf Cadmiumarachidatschichten, so ist die Größe (1 - T) gleich groß, wie im entsprechenden System ohne Metallschichten. Die Absorptionsänderungen durch Interferenz heben sich gerade auf. Bedampft man beide Gläschen mit einer weiteren Aluminiumschicht (T = 20% bei 500 nm), so erhalten wir in abgekürzter Schreibweise, folgende Anordnungen.

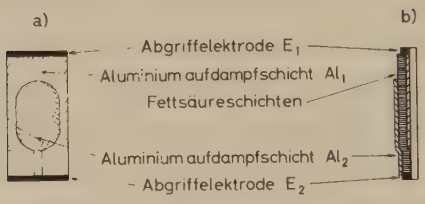
$Al_1 \uparrow CdC_{20}\ (\downarrow F_{VI}\ CdC_{20}\ 1{:}n \uparrow CdC_{20})_5\ Al_2$ und

$Al_1 \uparrow CdC_{20}\ (\downarrow\uparrow\ CdC_{20})_5\ Al_2$

Al_1, Al_2 erste und zweite Aluminiumschicht.

Aluminium ist im Gegensatz zu Silber hydrophil, d.h. erst beim Austauchen zieht ein monomolekularer Film auf. Mißt man im Spektralphotometer die beiden Gläs-

chen gegeneinander, so sinkt die Größe (1 - T) auf die Hälfte des Wertes ohne die zweite Aluminiumschicht. Die Messungen sind nur möglich, wenn die Transmission der vier Aluminiumschichten über den gesamten Wellenlängenbereich besser als 0,1% übereinstimmen. Zwei Aluminiumschichten, durch ein Dielektrikum getrennt, ergeben einen Kondensator, wenn man die Metallschichten mit zwei Abgriffelektroden versieht. Figur 4.1.(1) zeigt eine schematische Darstellung.



Figur 4.1.(1) Aufsicht (a) und Schnitt (b) eines Kondensators.

Da zunächst an der Überlappungsgrenze (x) der Kondensator durchbrannte, wird die Dicke des Dielektrikums an dieser Stelle durch zwei Schichten um 52 Å erhöht. Nimmt man als Dielektrikum fünf Farbstoffmischschichten im molaren Verhältnis 1 : 5 mit Cad-

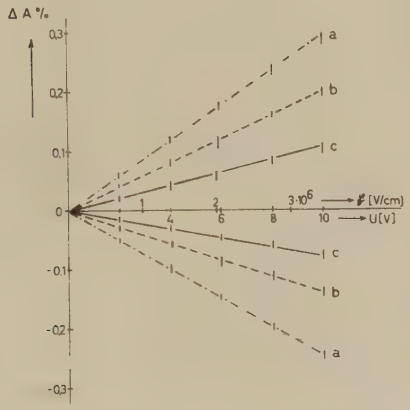
miumarachidat in Anordnung II, so erhalten wir bei einer Kondensatorfläche von 2 cm^2 eine Kapazität von $C = 0{,}165 \cdot 10^{-6}$ Farad und einen Widerstand von 50 - 100 kΩ. Kondensatoren mit geringem Widerstand werden verworfen. Der Ausschuß beträgt ungefähr 10%. Ein Kondensator gleichen Aufbaues, dessen Dielektrikum aus elf Cadmiumarachidatschichten besteht, besitzt eine um $0{,}019 \cdot 10^{-6}$ Farad kleinere Kapazität von $0{,}146 \cdot 10^{-6}$ Farad. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, daß die Mischschicht eine größere Dielektrizitätskonstante als die reine Arachidatschicht hat. Da Farbstoffmischschichten und Cadmiumarachidatschichten die gleiche Dicke besitzen, (Abschnitt 3.1) werden in beiden Fällen die Kondensatorenplatten durch jeweils elf Zwischenschichten im Abstand von 290 Å gehalten. Legt man an die Elektroden eine Spannung von 10 Volt, so wird ein elektrisches Feld von $\mathfrak{E} = 3{,}44 \cdot 10^6$ Volt/cm aufgebaut. Das elektrische Feld ist homogen, da die Kondensatorenplatten gegenüber dem Abstand groß sind. Es werden Kondensatoren folgender Anordnung

$Al_1 \uparrow CdC_{20} (\downarrow F_{VI}\, CdC_{20}\ 1{:}n \uparrow CdC_{20})_5\, Al_2$ (n = 3, 5, 10) so in den Strahlengang der von K.H. DREXHAGE [23] beschriebenen Absorptionsapparatur gebracht, daß die Plattenebene einmal unter einem Winkel von 45° zur Strahlungsrichtung, das andere Mal unter einem Win-

kel von 90° dazu steht. Wir wollen dies im weiteren als Stellung A und B bezeichnen. Im Fall A werden die Kondensatoren mit linear polarisiertem Licht, das in der Einfallsebene schwingt durchstrahlt, in Fall B mit unpolarisiertem Licht. Die Wellenlänge beträgt 530 nm. Es wird die durch den Photostrom im Arbeitswiderstand des Photomultipliers entstehende Spannung kompensiert. Legt man nun an den Kondensator eine kontinuierlich wachsende Spannung, so ändert sich die Absorption +) des Farbstoffes, die sich in der Anderung der Photospannung ausdrückt. Schaltet man die erste Aluminiumschicht als negativen Pol, so nimmt die Absorption zu, ist die erste Aluminiumschicht dagegen positiv, verringert sich die Absorption. In Figur 4.1.(2) sind die Änderungen der Absorption für Farbstoff III als Funktion der angelegten Spannung dargestellt. Diese Absorptionsänderungen sind reversibel, denn beim Abstellen der Spannung geht die Photospannung sofort auf ihren Ausgangswert zurück. Der Farbstoff III wird in den molaren Mischungsverhältnissen 1 : 3, 1 : 5 und 1 : 10 mit Cadmiumarachidat vermessen. Die Absorptionsänderung ist proportional der angelegten Feldstärke,

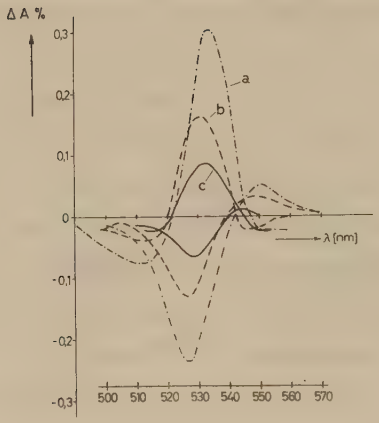
+) Unter Absorption soll auch hier (1 - T) verstanden werden, da die Reflexion nicht zu vernachlässigen ist.

die Größe der Absorptionsänderung ist von der Konzentration abhängig. Das gleiche kann festgestellt



Figur 4.1.(2) Farbstoff III ΔA ist als Funktion der angelegten Feldstärke $\mathcal{E}$ für folgenden Schichtaufbau aufgetragen :
$\uparrow CdC_{20}$ ($\downarrow F_{III}$ CdC_{20} 1:n $\uparrow CdC_{20}$)$_5$ Kurve (a) n = 3, Kurve (b) n = 5 Kurve (c) n = 10. Ist die erste Kondensatorplatte negativ, so ist ΔA positiv, ist dagegen die erste Kondensatorplatte positiv, so ist ΔA negativ.

werden, wenn man bei konstanter Feldstärke die Absorptionsänderung als Funktion der Wellenlänge aufnimmt. Es wird am Monochromator die gewünschte Wellenlänge eingestellt, die Photospannung kompensiert, eine konstante Spannung von 10 Volt an den Kondensator angelegt und die Absorptionsänderung gemessen.
Figur 4.1.(3)



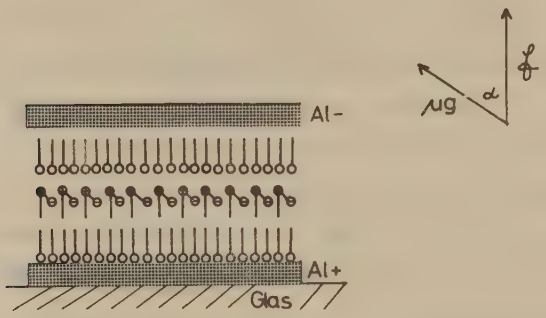
Figur 4.1.(3) Farbstoff III Δ A ist als Funktion der Wellenlänge bei konstanter Feldstärke von $3{,}4\ 10^6$ Volt/cm für die gleichen Aufbauschichten wie in Figur 4.1.(2) dargestellt.

Vergleicht man die Absorptionsänderungskurven der Figur 4.1.(3) mit den Absorptionskurven der Figuren 2.5.(9-11), so zeigt sich die größte Änderung der Absorption mit dem Feld fast genau bei den Wellenlängen, bei denen die Kurven der Absorptionsspektren die größte Steigung besitzen. Eine geringe Verschiebung gegenüber diesen Werten könnte man damit erklären, daß sich beim Anlegen des Feldes nicht nur

die Absorptionsbanden verschieben, sondern gleichzeitig eine Intensitätsänderung sich überlagert, wie auch in Lösung festzustellen ist. Man kann aus den Spektren der Figur 2.5.(2) ablesen, daß sich der molare dekadische Extinktionskoeffizient von der Lösung in Benzol zu der von Chloroform um fast 30% ändert. Ein Unterschied der Meßwerte, bei denen die Gläschen in Stellung A und B in dem Strahlengang stehen, ist unterhalb der Fehlergrenze von 20%.

Die Linearität der Absorptionsänderung beim Anlegen eines Feldes zeigt, daß wir nur den zweiten Term von Gleichung (3) berücksichtigen müssen, d.h. die Absorptionsänderung wird durch die Änderung des Dipols vom Grund- zum Anregungszustand bewirkt. Die Absorptionsmessungen in Abschnitt 2.6 können so gedeutet werden, daß das Übergangsmoment jedes Farbstoffmoleküls einen Winkel von 39° mit der Schichtebene bildet. Das Oberflächenpotential der gespreiteten Farbstoff - Cadmiumarachidatmischfilme deutet daraufhin, wie in Abschnitt 2.1 näher erläutert, daß die Chinolingruppe des Farbstoffmoleküls dem Wasser stärker zugewendet ist, als die Nitro- und Aldehydgruppe. Da beim Eintauchen der Farbstoffmischfilm aufgezogen wird und das Dipolmoment μ_g von der Nitrogruppe zur Chinolingruppe gerichtet ist, müßte μ_g unter

einem Winkel von 51° zur Feldrichtung stehen, wenn die erste Kondensatorplatte den positiven Pol darstellt, und vorausgesetzt wird, daß das Übergangsmoment und das Dipolmoment des Farbstoffmoleküls die gleiche Richtung haben.



Figur 4.1.(4) Schematische Darstellung eines Kondensators mit Farbstoff III. Das elektrische Feld ist von plus nach minus gerichtet. Die Dipolrichtung ist von minus nach plus. Der Dipol des Grundzustandes bildet mit dem elektrischen Feld einen Winkel von 51°.

Aus der Absorptionsänderung kann man auf die Verschiebung der Absorptionsbande im elektrischen Feld schließen. Bei der Wellenlänge 530 nm haben wir bei einer Feldstärke von 3 10^6 Volt/cm eine Absorptionsänderung von + 0,255 bzw. - 0,205% für das molare Mischungsverhältnis 1 : 3. Bei 525 nm absorbiert

der Farbstoff zwischen den Kondensatorplatten 9,1 % bei 530 nm 7% und bei 535 nm 4,9%. Es ist also im betrachteten Intervall $A = a + b\lambda$ (a und b Konstanten). Eine Absorptionsänderung ΔA entspricht einer Wellenlängenverschiebung $\Delta\lambda = \frac{\Delta A}{b}$.

Die aus den gemessenen ΔA - Werten berechneten $\Delta\lambda$ - Werte sind in der Tabelle für die Feldstärke 3 10^6 Volt/cm zusammengestellt.

Molares Mischungsverhältnis		1 : 3	1 : 5	1 : 10
A (525)		9,1 %	5,5 %	3,0 %
A (530)		7,0 %	4,2 %	2,4 %
A (535)		4,9 %	3,0 %	1,7 %
ΔA (530)	51°	+ 0,255 %	+ 0,175 %	+ 0,09 %
	129°	- 0,205 %	- 0,125 %	- 0,07 %
b		0,42	0,25	0,13
α 51°	$\Delta\lambda$	+ 6,5 Å	+ 7,0 Å	+ 7,2 Å
α 129°	$\Delta\lambda$	- 5,0 Å	- 5,1 Å	- 5,1 Å

Der Mittelwert der langwelligen Verschiebung beträgt 7 Å, der kurzwelligen Verschiebung 5 Å. Diese Verschiebung entspricht einer Änderung der Anregungsenergie von - 3,19 10^{-3} bzw. 2,33 10^{-3} eV. Für u erhält man unter Annahme, daß das Farbstoffmolekül sich im Kondensator nicht bewegt, nach folgender Beziehung :

$$\Delta\mu = -\frac{\Delta E - \Delta E_0}{\mathcal{E} \cdot \cos\alpha}$$

$$\Delta\mu = -\frac{3{,}1 \cdot 10^{-3}\ [eV]}{0{,}63 \cdot 3 \cdot 10^{6}\ [V/cm]}$$

$$\Delta\mu = -\ 1{,}6 \cdot 10^{-8}\ [e\ cm] \approx -2\ Debye$$

Das Dipolmoment im Grundzustand beträgt 10,43 Debye [+)] und wird im angeregten Zustand kleiner. Für dieses Molekül errechnete man ein Dipolmoment, dessen Komponente in der Längsrichtung des Moleküls 15 Debye im Grundzustand und 11 Debye im angeregten Zustand beträgt. Für die Komponente senkrecht dazu erhielt man im Grundzustand 7 Debye und im angeregten Zustand 5 Debye. Der Rechnung wurde ein planares Molekülmodell mit gleichen C - C Bindungslängen zugrunde gelegt. Weiterhin wurde die all - trans Konformation angenommen. [10)]

[+)] Das Dipolmoment wurde freundlicherweise von Herrn Dr. E. Feichtmayr BASF Ludwigshafen nach der Methode von Guggenheim und Smith [24)] bestimmt. F. H. MÜLLER [27)] entwickelte diese Methode 1937.

4.2 Quadratische Abhängigkeit der Absorptionsänderung von der Feldstärke.

Im folgenden zeigen wir, daß die Farbstoffe IV und V ihre Absorption mit dem Quadrate der Feldstärke ändern. Wie in Abschnitt 4.1 werden zwischen zwei Aluminiumschichten fünf Farbstoffmischschichten in Anordnung II gebracht. Aufbau in abgekürzter Schreibweise.

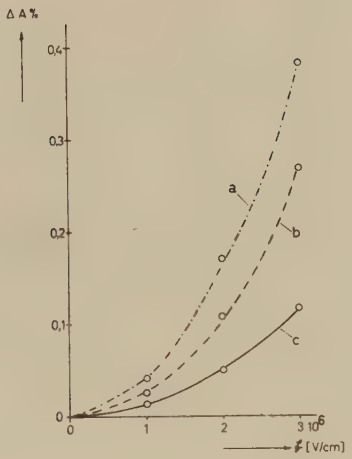
$Al_1 \uparrow CdC_{20} (\downarrow F_V\ CdC_{20}\ 1{:}n \uparrow CdC_{20})_5\ Al_2$

n = 3,5,10.

Die Schichten werden bei einem Schub von 30 dyn cm^{-1} aufgezogen. Entfernt man die Farbstoffschichten auf der einen Seite des Glases, so erhalten wir für die molaren Mischungsverhältnisse 1 : 3, 1 : 5 und 1 : 10, Absorptionsspektren, die mit denen in den Figuren 2.5.(6-8) identisch sind. Die Kapazitäten dieser Kondensatoren betragen für das Mischungsverhältnis 1 : 3 C = 0,164 10^{-6} Farad, für 1 : 5 C = 0,152 10^{-6} Farad und für 1 : 10 C = 0,147 Farad.

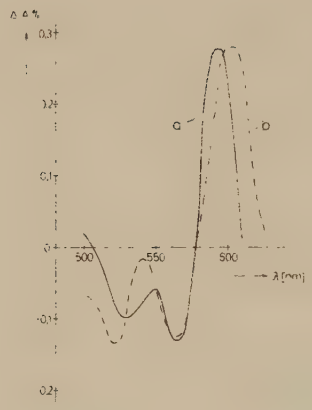
Die Kapazitäten liegen etwas über den Kapazitäten von Kondensatoren mit einem Dielektrikum von elf Cadmiumarachidatschichten. Die Fehlerschwankungen sind größer. Aus Schubflächenmessungen geht

hervor, daß der Farbstoff unter den Cadmiumarachidatschichten liegt. (Abschnitt 2.1) Die größere Kapazität erklärt sich durch die größere Dielektrizitätskonstante des Farbstoffes. Als Abstand können wir die Dicke von elf Cadmiumarachidatschichten annehmen. Man bringt wie in Abschnitt 4.1 diese Kondensatoren in den Strahlengang der Absorptionsapparatur von K.H.DREXHAGE [23] in Stellung B und durchstrahlt mit unpolarisiertem Licht der Wellenlänge 590 nm. Mit wachsender Spannung nimmt die Absorption mit dem Quadrate der Feldstärke zu. Die einzelnen Kurven für die verschiedenen Farbstoffkonzentrationen sind in Figur 4.2.(1) dargestellt. Eine Umpolung der Spannung ergibt keine Umkehr des Effektes. Durchstrahlt man die Proben in Stellung A mit polarisiertem Licht, das in der Einfallsebene schwingt, so erhalten wir die gleichen Kurven. Bei der Wellenlänge 570 nm, d.h. an der Flanke des Absorptionsspektrums vor dem Maximum nimmt die Absorption unabhängig von der Polung mit dem Quadrate der Feldstärke ab. Für das molare Mischungsverhältnis von 1 : 5 wird ΔA als Funktion der Wellenlänge bei konstanter Feldstärke von $3 \cdot 10^6$ Volt/cm gemessen. Figur 4.2.(2)



Figur 4.2.(1) Farbstoff V. Es ist die Absorptionsänderung als Funktion der Feldstärke bei der Wellenlänge 590 nm dargestellt. Das Dielektrikum der Kondensatoren besteht aus folgendem Aufbau : ↑ CdC_{20} (↓ F_V CdC_{20} 1:n ↑ CdC_{20})$_5$. Bei Kurve (a) ist n = 3, bei Kurve (b) ist n = 5 und bei Kurve (c) ist n = 10.

Es zeigt, daß im Absorptionsmaximum keine Veränderung festzustellen ist, während wir nach langen Wellen eine Absorptionszunahme, nach kürzeren Wellenlängen eine Absorptionsabnahme erhalten. Es liegt keine reine Verschiebung, sondern auch eine Intensitätsänderung vor, wenn man die Kurve (a) von Figur 4.2.(2) mit



Figur 4.2.(2) Farbstoff V. Die Absorptionsänderung ist als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Kurve (a). Kurve (b) zeigt die Absorptionsänderung, die bei einer reinen Rotverschiebung des Absorptionsspektrums von 8 Å entstehen würde. Die angelegte Feldstärke beträgt 3 10^6 Volt/cm. Der Aufbau des Dielektrikums ist : ↑ CdC_{20} (↓ F_V CdC_{20} 1:5 ↑ CdC_{20})$_5$

der von Figur 2.5.(7) vergleicht. Bei einer reinen Verschiebung der Absorptionsbande um 8 Å ins Langwellige, erhält man Kurve (b) in Figur 4.2.(2). Errechnet man bei 590 nm wie in Abschnitt 4.1 die Verschiebung, so erhalten wir für die Wellenlänge 590 nm bei den molaren Mischungsverhältnissen

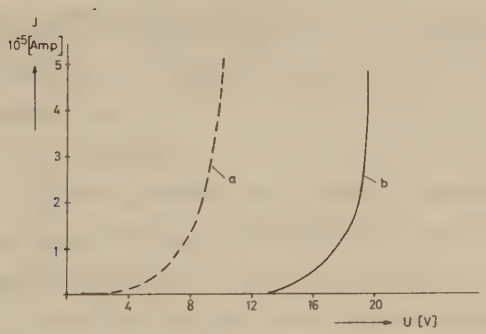
1 : 3 12 Å

1 : 5 8 Å

1 : 10 12 Å

unabhängig von der Polung, eine Verschiebung ins Langwellige.

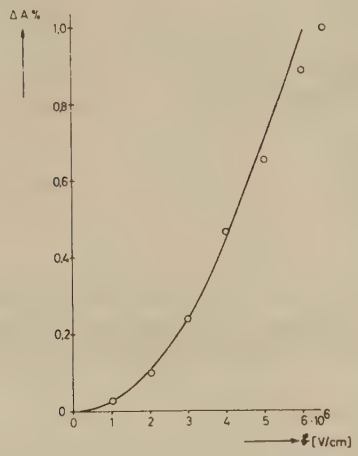
Geht man zu höheren Feldstärken, so überlagert sich der reversiblen Absorptionsänderung eine irreversible; unabhängig von der Wellenlänge und der Polung nimmt die Absorption irreversibel zu. Messen wir gleichzeitig den Strom, der durch den Kondensator fließt, so stellen wir fest, daß in dem Bereich der Stromstärke von 3,5 bis 4,5 10^{-5} Ampere, der irreversible Anteil den reversiblen Anteil der Absorptionsänderung überlagert. In Figur 4.2.(3) ist



Figur 4.2.(3) Der Isolationsstrom eines Kondensators mit dem Dielektrikum (↑ CdC_{20} ↓ F_V CdC_{20} 1:5 ↑ CdC_{20})$_5$ ist als Funktion der Spannung dargestellt, Kurve (a) bei Zimmertemperatur, Kurve (b) bei der Temperatur der flüßigen Luft.

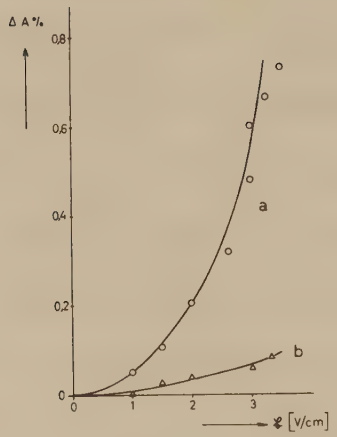
eine Stromspannungskurve eines Kondensators bei Zimmertemperatur aufgenommen. Wiederholt man die Meßung bei der Temperatur der flüßigen Luft, fließt bei der gleichen Spannung ein geringerer Strom. Die Stromspannungskurve ist nach höheren Feldstärken verschoben. Auch die Durchschlagfeldstärke wird größer. Nach K.H. WAGNER [22] erfolgt ein Durchschlag, wenn das Gleichgewicht der von dem Isolationsstrom erzeugten und der nach außen abgegebenen Wärmemenge labil wird. Bei tiefen Temperaturen wird die Stromwärme besser abgeführt. Damit wird gleichzeitig der kritische Punkt, bei der die irreversible Absorptionsänderung die reversible überlagert, nach höheren Feldstärken verschoben. Man kann bei einer Feldstärke von 6 10^6 Volt/cm noch reversible Absorptionsänderungen finden, wenn man die Probe auf ca. - 180° C abkühlt. Ein Kondensator gleichen Aufbaues, der in Figur 4.2.(1) Kurve (b) bei einer Feldstärke von 3 10^6 Volt/cm eine Absorptionszunahme von 0,29% zeigt, ändert bei einer Feldstärke von 6 10^6 Volt/cm seine Absorption um 0,9% Figur 4.2.(4) Während die Farbstoffe III und V ihre Absorption in gleicher Weise ändern, wenn man sie mit polarisiertem Licht in Stellung A oder mit unpolarisiertem Licht in Stellung B durchstrahlt, verstärkt sich die Absorptionsänderung bei Farbstoff IV um ungefähr das

zehnfache in Stellung A, gegenüber Stellung B



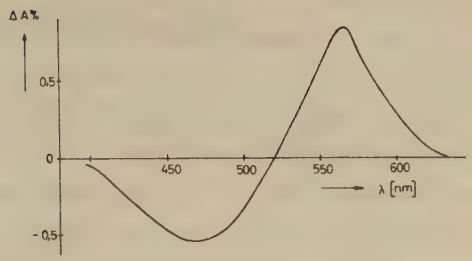
Figur 4.2.(4) Farbstoff V ΔA ist als Funktion der Feldstärke aufgetragen. Die Versuchstemperatur beträgt ca. - 180° C. Der Aufbau des Kondensators ist wie folgt. ↑ CdC_{20} (↓ F_V CdC_{20} 1:5 ↑ CdC_{20})$_5$ Wellenlänge 590 nm.

Die Absorption ändert sich in beiden Stellungen mit dem Quadrate der Feldstärke und ist von der Polung unabhängig, wie in Figur 4.2.(5) dargestellt. Die Wellenlänge beträgt 580 nm. Figur 4.2.(5).



Figur 4.2.(5) Farbstoff IV ΔA als Funktion der Feldstärke bei der Wellenlänge 580 nm. Aufbau des Kondensators. ↑ CdC_{20} (↓ F_{IV} CdC_{20} 1:5 ↑ CdC_{20})$_5$. In Kurve (a) wird die Probe mit polarisiertem Licht in Stellung A durchstrahlt, Kurve (b) mit polarisiertem Licht in Stellung B.

Figur 4.2.(6) zeigt die Absorptionsänderung als Funktion der Wellenlänge bei einer Feldstärke von 3 10^6 Volt/cm. Vergleicht man das entsprechende Absorptionsspektrum in Figur 2.5.(4) Kurve (c), so ist nicht wie bei Farbstoff IV im Absorptionsmaximum $\Delta A = 0$, sondern zwischen den beiden Maxima. Diese



Figur 4.2.(6) Farbstoff IV. Δ A als Funktion der Wellenlänge bei der Feldstärke von 3 10^6 Volt/cm. (Stellung A, polarisiertes Licht.) Aufbau wie in Figur 4.2.(5).

Ergebnisse weisen darauf hin, daß in der Schicht der Molekülverband durch das elektrische Feld geändert wird, zumal die Farbstoff IV Mischschichten bei 10 dyn cm^{-1} aufgezogen werden. Errechnet man aus den Absorptionsänderungen für Farbstoff IV die Wellenlängenverschiebung, so erhält man für beide Stellungen eine Wellenlängenverschiebung bei 580 nm.

A $\Delta\lambda$ 58 Å

B $\Delta\lambda$ 6 Å

Die Absorptionsänderung von Farbstoff VI ist ebenfalls vom Quadrate der Feldstärke abhängig. Man er-

hält eine Wellenlängenverschiebung von 4,7 Å. Die Farbstoffe I und II liegen in der Ebene. Es ist einzusehen, daß dadurch das elektrische Feld nicht wirksam wird. Sie zeigen keine Absorptionsänderung.

5 Experimenteller Teil

1) Das Reinigen von Gläschen

Die in dieser Arbeit verwandten Gläschen besitzen die Größe eines 1/4 Objektträgers (12 x 38 x 2 mm). Diese werden von der Firma Badisches Glasbearbeitungswerk Alfred Link, Wertheim - Glashütte geliefert und bestehen aus handelsüblichem Glas. Sie werden 30 Minuten in eine 1% ige Lösung von Ultrax 7 A gestellt und bei 80° C mit Ultraschall behandelt. (Ultraschallanlage SW 2/41 und Reinigungsmittel Ultrax 7 A der Firma Lehfeld.) Es ist wichtig ein alkalisches Reinigungsmittel zu verwenden, damit die Oberfläche des Glases alkalisch wird. Dann werden die Gläschen in bidestilliertem Wasser 1 - 2 Stunden gebadet, einzeln gut mit Wasser unter Druck abgespült und in heißem Luftstrom getrocknet.

Taucht man diese Gläschen durch eine Wasseroberfläche, welche mit einem fluoreszierendem Farbstoffilm oder Lykopodium bedeckt ist, so wird um die Eintauchstelle der Film weggedrückt, wenn oberflächenaktive Substanzen vom Glas auf die Wasseroberfläche übertragen werden. Die Gläschen sind gut, wenn sich eine solche Fläche nicht bildet.

2) Das Hydrophobieren von Gläschen.

Man spreitet auf eine Badoberfläche Arachinsäure, indem man eine 5 10^{-3} molare Arachinsäurelösung in Chloroform auf das Bad tropft. Das Bad besteht aus einer 5 10^{-4} molaren Cadmiumarachidatlösung. Die Einstellung des pH Wertes kann man zwischen 5,0 und 6,5 variieren. Bei pH 5 ziehen die Schichten besser als bei pH 6,5 auf, in ihnen befindet sich aber noch sehr viel Säure, während bei pH 6,5 die Schicht aus fast reinem Cadmiumarachidat besteht. Als zweckmäßig für diese Arbeit erwies sich ein pH Wert von 5,2.

Taucht man das getrocknete Gläschen in das Bad mit einem Oberflächenfilm aus Cadmiumarachidat, so zieht zunächst keine Schicht auf. Erst beim Austauchen zieht die erste Schicht auf. Das Glas ist hydrophil und die Carboxylgruppen lagern sich auf die Glasoberfläche. Jetzt ist das Glas hydrophob und beim zweiten Eintauchen zieht eine Schicht auf, eine weitere beim Austauchen. Gläschen mit fünf Cadmiumarachidatschichten auf beiden Glasseiten bezeichnet man als hydrophobiert, diese sind in der vorliegenden Arbeit für spektroskopische Untersuchungen verwandt worden. Cadmiumarachidat und Mischfilme mit Cadmiumarachidat sind bei einem Schub von 30 dyn cm^{-1}

aufgezogen worden. Die Badtemperatur betrug 22° C. Eine Ausnahme bildete der Farbstoff IV. Farbstoff IV Mischfilme wurden bei einem Schub von 10 dyn cm^{-1} übertragen. Tripalmitin und Mischfilme mit Tripalmitin wurden mit einem Schub von 30 dyn cm^{-1} bei einer Badtemperatur von 30° C aufgezogen.

3) Das Aufdampfen von Silber- und Aluminiumschichten.

Gereinigte Gläschen werden auf einer Scheibe befestigt, in der Masken eingespart sind. Die Grösse der Masken richtet sich nach der Fläche, die auf einem Gläschen mit Metall bedampft werden soll. Die Scheibe wird in den Rezipienten der Hochvakuumsanlage 19 E 1 der Firma Eduard gebracht. Bei einem Vakuum von 2 10^{-5} Torr wird das entsprechende Metall aufgedampft. Da alle Gläschen gleiche Metallfilme besitzen sollen, wird aus einer asymetrisch angeordneten Verdampfungsquelle bedampft, während sich die Scheibe mit einer Geschwindigkeit von 200 Umdrehungen in der Minute dreht. Während des Aufdampfens wird die Transmission des Metallspiegels optisch gemessen.

Silber verdampft man aus Tantalschiffchen, Aluminium von Wolframdrähten, die man mit Aluminiumdraht umwickelt, wobei mit Niederspannung die Verdampfungsquellen geheizt werden.

4) Chemikalien

Arachinsäure puriss. und Tripalmitin puriss. wurden von der Firma Fluka Buchs S. G. Schweiz bezogen. Die Farbstoffe I, II, IV und V wurden von Dr. J. SONDERMANN im physikalisch- chemischen Institut der Universität Marburg hergestellt. [25)]

Farbstoff III wurde freundlicherweise von Herrn Dr. CHR. REICHARDT zur Verfügung gestellt. [26)]

7 LITERATUR

(1)	K.H. BECK	Dissertation (Mbg. 1966)
(2)	I. LANGMUIR	Trans.Far.Soc. (London) 15.3, 62 (1920)
(3)	K.L. BLODGETT	J.Am.Chem.Soc. 56, 495 (1934)
(4)	H. BÜCHER	Diplomarbeit (Mbg. 1967)
(5)	P. TILLMANN	Dissertation (Mbg. 1966)
(6)	H. SCHREIBER	unveröffentlicht
(7)	W. WEST und S. PEARCE	J.Chem.Phys. 69, 1894 (1965)
(8)	W. HUBER, G. SIMON H. KUHN	Zeit.für Naturf. 17 a, 99 (1962)
(9)	A. SCHWEIG	2. Internationales Farbensymposion (1964) Verlag Chemie Heidelberg
(10)	A. SCHWEIG	unveröffentlicht
(11)	C.I.F. BÖTTCHER	Theory of electric Polarisation Elsevier Publishing Company London (1952) S. 11
(12)	H. MAYER	Physik dünner Schichten Teil 1 Wissenschaftliche Verlagsanstalt Stuttgard (1957)
(13)	O. WIENER	Bergmann Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik Band 3

(14)	W. KUHN, H. DÜHRKOP und H. MARTIN	Z. phys.chem. B 45, 121 (1940)
(15)	JOHN R. PLATT	J.Chem.Phys. 34, 862 (1961)
(16)	E. LIPPERT	Ber.Bunsenges.f.Phys.Chem. 61, 962 (1957)
(17)	W. LIPTAY	Ber.Bunsenges.f.Phys.Chem. 71, 548 (1967)
(18)	MC. RAY	J.Phys.Chem. 61, 562 (1957)
(19)	H. KUHN und A. SCHWEIG	Chem.Phys.Letters 1,6, 255 (1967)
(20)	H. LABHART	Tetrahedron 19, Suppl. 2, 223 (1963)
(21)	POWERS jr. et al.	J.Chem.Phys. 36, 2893 (1962)
(22)	K.W. WAGNER	Berl.Sitzungsber. 438, (1922)
(23)	K.H. DREXHAGE	Dissertation (Mbg. 1964) Habilitation (Mbg. 1967)
(24)	GUGGENHEIM und SMITH	Trans.Far.Soc. 47, 573 (1951)
(25)	CHR. REICHARDT	Tedrahedron Letters 8, 429 (1965)
(26)	J. SONDERMANN	unveröffentlicht
(27)	F.H. MÜLLER	Phys.Z. 38, 289 (1937)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Kuhn,
danke ich herzlich für die Unterstützung bei der
Durchführung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Am 26. März 1938 wurde ich in Fulda geboren.
Von 1946 bis 1950 besuchte ich die Volksschule in Herbstein (Kreis Lauterbach), von 1950 bis 1954 die höhere Schule in Amöneburg (Kreis Marburg/Lahn). Ab Ostern 1954 wechselte ich zum Domgymnasium in Fulda über. Dort legte ich 1958 die Reifeprüfung ab.

Nach einem Jahr Militärdienst begann ich an der Philipps-Universität Marburg das Studium der allgemeinen Naturwissenschaften, wechselte aber im Wintersemester 1959 zum Chemiestudium über, und legte am 25. Juli 1962 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ab.

Im Sommersemester 1963 studierte ich an der Technischen Universität Berlin und kehrte im Wintersemester 1963/64 nach Marburg zurück.

Am 27. Oktober 1964 bestand ich die mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung, und begann im Dezember 1964 unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Kuhn meine Diplomarbeit über das Thema " Spektroskopische Untersuchungen an monomolekularen Schichten von Trimethincyanin-Farbstoffen."

Seit April 1966 bin ich als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle im physikalisch-chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg tätig.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten : Balli, Bohlmann, Dimroth, Drexhage, Grabowsky, Hafner, Hensel, Hoppmann, Kaufmann, Kautsky, Kirmse, Kirsch, Kowalsky, Kuhn, Mahr, Musso, Peierimhoff, Pfeil, Reinhardt, Seelig, Schmidbauer, Schmidt, Starke,Walcher, Witt.